

前 言

塑料手册丛书 (Kunststoff-Handbuch) 中的《聚氨酯手册》选译成英文, 是由于 50 年前 Otto Bayer 教授率先发明聚氨酯化学以来, 在工艺技术和商品化方面取得重大发展的结果。

今天, 化学家和工程师们可以用许许多多的合成嵌段和聚合物结构, 通过加聚反应原理合成聚氨酯。当聚氨酯化学处在 50 年代时, 几种多异氰酸酯就已具有工业规模。其中最著名、最重要的是两种大批量生产的产品: 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)。聚氨酯的化学家利用异氰酸酯和大量的聚酯和聚醚多元醇能特制成热固性和热塑性材料。在该过程中, 了解物理性能与聚合物形态的关系, 是极其重要的手段。聚合物物理和聚合物分析的进展, 对了解这一关系起了特殊的作用。

由于聚氨酯制品的制造者在生产场所要把低分子原料转变为成品聚合物, 因此我们特别将叙述的重点放在聚氨酯原料化学、生产过程说明和加工设备上。

我们诚挚地感谢为本书尽力的作者们。特别要感谢 Petra, Böckly 夫人以及 Brochhagen、Hahn、Rothermel、Schauerte 和 Uhlig 等博士, 他们汇总了各个章节, 并正式提供本手册的最后译本。

本书虽然不是由专业人员翻译的, 但都是由孟拜化学公司的聚氨酯工艺专家们, 在 J. Ick 博士的监督下翻译而成的。我们也感谢《聚氨酯手册》翻译组所做的努力, 并希望用英文版的技术质量来弥补本书可能在文体上的不足。

目 录

第一章 聚氨酯及其市场1	
1.1 聚氨酯的发展1	
1.2 聚氨酯市场2	
第二章 聚氨酯的化学及物理-化学原理6	
2.1 化学原理6	
2.1.1 异氰酸酯基团的基本反应6	
2.1.2 聚氨酯的生成9	
2.2 聚氨酯的主要组分10	
2.2.1 异氰酸酯10	
2.2.2 多元醇13	
2.2.3 二胺15	
2.2.4 添加剂16	
2.3 聚氨酯的制备方法16	
2.3.1 无溶剂反应16	
2.3.2 在溶液中反应17	
2.3.3 含水的两相体系18	
2.4 最新进展19	
2.4.1 聚氨酯水分散体19	
2.4.2 粉末21	
2.4.3 微胶囊21	
2.4.4 水凝胶21	
2.4.5 水溶液22	
2.4.6 合成多孔材料22	
2.4.7 医学上的应用22	
2.4.8 基体泡沫23	
2.4.9 有机-无机物体系23	
2.4.10 聚氨酯和其它聚合物的共混物23	
2.5 聚氨酯结构的物理化学概念24	
2.5.1 无嵌段结构的双组分聚氨酯24	
2.5.2 具有嵌段结构的聚氨酯24	
2.5.3 离子键聚合物28	
第三章 原料32	
3.0 引言32	
3.1 多元醇32	
3.1.1 聚醚33	
3.1.2 聚酯41	
3.2 异氰酸酯48	
3.2.1 反应特性48	
3.2.2 异氰酸酯的原料49	
3.2.3 工业生产50	
3.2.4 特性53	
3.2.5 运输、贮存及操作54	
3.2.6 质量与分析55	
3.2.7 工业化产品56	
3.3 原料改性产物57	
3.3.1 多元醇改性产物58	
3.3.2 多异氰酸酯的改性产物60	
3.3.3 高分子量聚氨酯多元醇67	
3.4 添加剂和辅助材料71	
3.4.1 催化剂71	
3.4.2 阻聚剂76	
3.4.3 交联剂及扩链剂77	
3.4.4 表面活性剂78	
3.4.5 发泡剂80	
3.4.6 阻燃剂81	
3.4.7 填料82	
3.4.8 防老剂83	
3.4.9 脱模剂83	
3.4.10 杀虫剂83	
3.4.11 着色剂和着色84	
3.4.12 特殊添加剂84	
3.4.13 运输、贮存、操作84	
3.5 聚氨酯原料的工业卫生87	
3.5.1 多元醇与多元醇配方87	
3.5.2 异氰酸酯88	
3.5.3 添加剂91	
第四章 聚氨酯加工94	
4.1 基本原理94	
4.2 聚氨酯加工设备的设计原理96	
4.2.1 计量和混合机械系统的比较96	
4.2.2 加工设备的比较98	
4.3 聚氨酯加工的步骤100	
4.3.1 原料的输送和贮存100	
4.3.2 各组分的配制101	
4.3.3 计量103	
4.3.4 混合109	
4.3.5 铸塑116	
4.3.6 工艺控制119	

第五章 软质聚氨酯泡沫塑料	122
5.0 引言	122
5.1 块状泡沫	123
5.1.1 块状软泡的生产	123
5.1.2 块状泡沫体的性能	139
5.1.3 块状泡沫体的应用	145
5.2 地毯底衬	149
5.2.1 底衬制品	149
5.2.2 生产	150
5.2.3 性能	151
5.3 软质聚氨酯模塑泡沫体	151
5.3.1 软质模塑泡沫体的生产	152
5.3.2 模塑泡沫体的性能	160
5.3.3 模塑软泡的应用	164
5.4 半硬质聚氨酯模塑泡沫体	166
5.4.1 生产	166
5.4.2 性能	170
5.4.3 应用	171
第六章 硬质聚氨酯泡沫塑料	175
6.0 引言	175
6.1 化学与原料	175
6.1.1 多元醇	176
6.1.2 多异氰酸酯	176
6.1.3 发泡剂和其它添加剂	177
6.2 硬质聚氨酯泡沫塑料的制造	178
6.2.1 块状泡沫的制造	178
6.2.2 板材的连续生产	178
6.2.3 板材的间歇生产	179
6.2.4 器具的发泡	181
6.2.5 预制绝热管的加工	184
6.2.6 管子外壳	185
6.2.7 聚氨酯现场发泡泡沫	185
6.3 聚氨酯硬质泡沫塑料的性能	186
6.3.1 概述	186
6.3.2 机械性能	187
6.3.3 低温和高温下的尺寸稳定性	189
6.3.4 开孔——闭孔	190
6.3.5 导热性	190
6.3.6 吸水性	192
6.3.7 热膨胀系数	193
6.3.8 耐化学性能	193
6.3.9 燃烧性能	194
6.4 生产方法与性能之间的关系	195
6.4.1 块状泡沫和连续生产的层压板	195

6.4.2 间歇法生产的聚氨酯夹层构件	199
6.4.3 带有表面层的模塑构件	200
6.4.4 现场铸塑硬质聚氨酯泡沫塑料	203
6.5 硬质聚氨酯泡沫的应用	204
6.5.1 致冷技术及设备	204
6.5.2 建筑业	206
6.5.3 绝热技术	217
6.5.4 汽车工业	221
6.5.5 运输工业	222
6.5.6 造船工业	223
6.5.7 包装工业	223
6.5.8 其它应用领域	225
6.6 煤层和周围岩层的加固	226
6.6.1 加固	227
第七章 聚氨酯整皮泡沫塑料	229
7.1 引言	229
7.2 生产工艺	231
7.2.1 计量和混合技术	231
7.2.2 浇口和模具	231
7.2.3 载模器	235
7.3 软质聚氨酯整皮泡沫塑料	235
7.3.1 聚酯型泡沫塑料	235
7.3.2 软质聚酯型泡沫塑料	242
7.3.3 制品生产	243
7.3.4 软质整皮泡沫塑料的应用	245
7.4 硬质聚氨酯整皮泡沫塑料	249
7.4.1 制造	249
7.4.2 性能	249
7.4.3 表面处理	255
7.4.4 应用	256
7.5 增强聚氨酯整皮泡沫塑料	258
7.5.1 生产	258
7.5.2 填料和增强材料对聚氨酯整皮泡沫塑料物性的影响	259
7.5.3 应用	264
第八章 固体聚氨酯材料	265
8.0 引言	265
8.1 聚氨酯铸塑体系	266
8.1.1 聚氨酯铸塑弹性体	266
8.1.2 铸塑树脂	277
8.2 热塑性聚氨酯弹性体	289
8.2.1 生产	289

8.2.2	加工	291	9.4.1	通用的实验室方法	347
8.2.3	性能	294	9.4.2	采矿应用	348
8.3	特种弹性体	299	9.4.3	电器应用	349
8.3.1	混炼型聚氨酯橡胶	299	9.4.4	运输应用领域	350
8.3.2	聚氨酯胶片	302	9.4.5	家具和陈设品	351
8.4	聚氨酯弹性体的应用	304	9.4.6	建筑应用领域	351
8.4.1	在汽车工业中的应用	305	9.4.7	其它与燃烧有关的因素	354
8.4.2	一般工程应用	308	第十章 聚氨酯油漆和涂料		358
8.4.3	在建筑业中的应用	312	10.1	油漆和涂料	358
8.4.4	在电气方面的应用	314	10.1.1	含溶剂的室温硫化的反应性 涂料	358
8.4.5	制鞋工业中的应用	315	10.1.2	溶剂基非反应性聚氨酯涂料	365
8.4.6	薄膜和软管	316	10.1.3	空气干燥的溶剂型涂料	366
第九章 聚氨酯的成分和性能的测定		320	10.1.4	溶剂型单组分烘漆	367
9.0	引言	320	10.1.5	无溶剂油漆和涂料	369
9.1	化学成分的测定	320	10.1.6	聚氨酯粉末涂料	371
9.1.1	检测方法和解释程序	320	10.1.7	使用聚氨酯涂料的工业卫生	372
9.1.2	官能团的鉴定	321	10.2	织物、纸张和皮革用的聚氨酯 涂料	372
9.2	材料性能的测定	324	10.2.1	织物的涂覆	373
9.2.1	标准化试验方法	324	10.2.2	纸	379
9.2.2	试样的制备	326	10.2.3	皮革	381
9.2.3	线性尺寸的测定	327	第十一章 聚氨酯粘合剂		387
9.2.4	密度和表观密度的测定	327	11.1	引言	387
9.2.5	泡孔结构的测定	328	11.2	多异氰酸酯	387
9.2.6	泡沫体中开孔和闭孔泡沫百 分率的测定	328	11.3	双组分反应性粘合剂	389
9.2.7	在短期试验中对机械性能的 测定	329	11.3.1	多异氰酸酯	389
9.2.8	在静负荷或恒定变形下对长期试验 中的机械性能的测定	334	11.3.2	多元醇	389
9.2.9	在周期性变化的负荷或变形下机 械性能的测定	335	11.3.3	辅助材料	389
9.2.10	性能与温度关系的测定	335	11.3.4	生产与粘合工艺	391
9.2.11	老化性能试验	338	11.3.5	粘合层	391
9.2.12	摩擦和磨损性能的测定	339	11.4	单组分反应型粘合剂	392
9.2.13	导热率的测定	339	11.4.1	端基为异氰酸酯的聚氨酯	392
9.2.14	水蒸气渗透性测定	340	11.5	溶剂型粘合剂	392
9.2.15	吸水性测定	340	11.5.1	分子末端带羟基的聚氨酯	393
9.2.16	声学性能的测定	340	11.5.2	辅助材料	393
9.2.17	电学和介电性能的测定	341	11.5.3	生产与粘合工艺	393
9.3	通过成品试验测定适用性	341	11.5.4	粘合层	394
9.3.1	日常使用条件的模拟试验	342	11.6	分散体型粘合剂	395
9.3.2	成品试验方法	343	11.6.1	制造	395
9.3.3	成品试验实例	344	11.6.2	辅助材料	395
9.4	燃烧性试验和评定	347	11.6.3	粘合工艺	396
			11.6.4	粘合层	396
			11.7	应用领域	396

11.7.1 制鞋工业.....	396	13.2.5 后处理	414
11.7.2 塑料的粘合.....	397	13.2.6 复合	414
11.7.3 包装应用.....	398	13.3 嵌段聚脲-氨基甲酸酯弹性体的 物理交联.....	414
11.7.4 服装工业.....	398	13.3.1 硬链段的影响	415
11.7.5 汽车工业.....	399	13.3.2 软链段的影响	415
11.7.6 建筑行业.....	399	13.4 Elastane纱线的性能和试验.....	415
第十二章 聚氨酯和异氰酸酯粘结剂.....	400	13.4.1 机械性能	415
12.0 引言.....	400	13.4.2 热性能	416
12.1 林业和农业产品的粘结.....	400	13.4.3 化学特性	417
12.1.1 林产品的粘结.....	401	13.4.4 着色性	418
12.1.2 农业产品的粘结.....	404	13.5 制造与加工.....	418
12.2 其它产品的粘结.....	405	13.5.1 纱线的类型	418
12.2.1 橡胶.....	405	13.5.2 弹性织物的生产和应用	419
12.2.2 硬质聚氨酯泡沫废料.....	406	13.5.3 染色和染整	420
12.2.3 无机原料.....	407	13.5.4 含Elastane的织物的性能	420
12.3 型砂的粘结.....	407	第十四章 聚氨酯与环境.....	422
12.4 玻璃纤维用的浆料.....	408	14.0 引言.....	422
12.4.1 制造.....	408	14.1 制造与加工过程中的工业卫生学.....	422
12.4.2 性能.....	408	14.1.1 规定和准则	422
第十三章 聚氨酯弹性纤维.....	411	14.1.2 工作场所的防护措施	423
13.0 引言.....	411	14.2 聚氨酯的生态学.....	427
13.1 嵌段聚氨酯的合成.....	411	14.2.1 向大气中排放	427
13.1.1 反应物.....	411	14.2.2 液体和固定原料	428
13.1.2 反应.....	412	14.2.3 聚氨酯废料	429
13.1.3 交联的 Elastanes.....	412	14.3 食品和商品用的聚氨酯.....	430
13.1.4 添加剂.....	413	14.4 可燃性和火灾危险.....	431
13.2 纺丝工艺.....	413	14.4.1 生产和贮存过程中的火灾危险	431
13.2.1 干纺法.....	413	14.4.2 应用过程中的火灾危险	431
13.2.2 湿纺法.....	414	14.4.3 燃烧的副作用	432
13.2.3 反应纺丝法.....	414	第十五章 商品化产品.....	435
13.2.4 其它方法.....	414		

第一章 聚氨酯及其市场

1.1 聚氨酯的发展

高质量的纤维和鬃丝可用熔融的聚合物抽制。“这些……是多孔性轻质材料……，能在飞机制造和造船中用作结构材料……，用作绝热或隔音材料……，用作家具配件……，轮子……，玩具……，用于住宅建筑……，用于假肢……，鞋底，……矫形的浇铸件……。”

这些都是引自聚氨酯的基本专利中^[1~4]。从一开始，这些发明者就已将对聚氨酯科学基本原理的说明，与应用领域和相应的销售量的分析结合在一起。这里只提出最初在Leverkusen的科研项目组中几位成员的姓名——O. Bayer, A. Hoechtlen, P. Hoppe和E. Weinbremer，他们很早就认识到这些新材料的潜在用途。与其它一些当时已有的用烯烃聚合或用缩聚法合成的塑料相比较，这些新的多元异氰酸酯的加聚原理似乎为聚氨酯指出了特殊的合成机会。

但是，由于受第二次世界大战的限制，致使聚氨酯的销售增长速度大大地减慢了。最早的商品化产品是Igamid U和Perlon U。直到1952年，多异氰酸酯，尤其是甲苯二异氰酸酯（TDI），才实现了商品化，但年产量不到100吨。聚酯型软泡商品化生产的基本工艺是在1952年至1954年间，在Leverkusen开发的。从那时起，仅有美国渐渐对聚氨酯发生了兴趣。

那时，聚氨酯的一切商品化应用几乎都是以聚酯多元醇为基础的。聚醚多元醇是在1957年被首次采用的。由于具有技术上以及商品化的优点，这些新的多元醇很快在聚氨酯生产中获得了优先的应用。聚醚多元醇的合成和结构的多样化使聚氨酯的性能范围，以低廉的成本获得无法估量的扩大的基础。1960年，聚氨酯软泡产量已超过45000吨^[5]。

由于已经有了作发泡剂的氟氯代烷烃^[6]，价格低廉的聚醚多元醇和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI），促进聚氨酯硬泡广泛地推广到许多市场。自软泡在家具工业上获得巨大的成功后，硬泡则作为无与伦比的绝缘材料获得成功。在60年代期间，化学研究、应用和加工工艺方面的巨大进步，使聚氨酯在许多领域获得了广泛的商品化应用。除软质和硬质泡沫的应用进一步增长之外，新的半硬泡沫也用于热塑性塑料皮层之内作为部件，用以提高汽车的内部安全性。热塑性聚氨酯的发明，使现有的加工工艺即一步法加工工艺和橡胶类的加工工艺扩大到注射模塑和挤出。整皮原理的发明是现代反应注塑（RIM）工艺的基础。新的聚氨酯涂料为纺织工业增添了高质量的产品。而新的渗透蒸气的聚氨酯基材（Poromencs）则用于皮革工业。聚氨酯涂料、胶粘剂、纤维以及用作粒子板粘结剂的多元异氰酸酯，是体现聚氨酯这一发展阶段特点的另外一些实例。

70年代，聚氨酯经历从产品通常不为消费者所直接看到的应用（例如填充空隙和空腔；处于织物、金属箔和金属表皮下面），到其他一些优良外观是绝对必需的非常直观的应用领域的过渡。这些实例有：汽车的保险杠和仪表盘、扶手、车体板、鞋底、家具、窗框、体育器具、电子仪器的箱盒，田径跑道和自行车座。由于广泛的应用开发和集中的市场开发，开辟了新的市场，聚氨酯的发展已产生了一个新的工业部门：原料生产厂提供“化学结构单

元”和“施工布置图”；机械制造厂向加工厂提供一切必需的设备；而加工厂则生产聚氨酯制品。

这种形成三个部分的组织形式很早就已建立起来，并且对实现新的发展计划具有重要意义。今天，全世界估计有25万人从事聚氨酯原料的生产和聚氨酯制品的加工，用户则不计其数。

1.2 聚氨酯市场

1979年，全世界塑料产量第一次超过5000万吨的指标。那时，聚氨酯原料总产量约达300万吨。因此，在70年代中期以前，聚氨酯在塑料市场中所占比例持续增长，而现在则稳定在6%左右。目前，聚氨酯位于几个大品种热塑性塑料之后，居第六位。

聚氨酯变成消费品需经过三个加工步骤：用原料化学合成多异氰酸酯和多元醇；用多异氰酸酯和多元醇生产泡沫体、弹性体和非泡沫材料；用这些聚氨酯材料工业化制造成品。例如装饰家具、垫子、汽车部件、冰箱和冷藏箱部件、鞋等。

1981年，在全世界消耗的总量约为300万吨的聚氨酯原料中，多异氰酸酯占124万吨，其中TDI约65万吨，MDI59万吨。TDI现继续是销售量最大的多异氰酸酯。但是，销售量越来越多地移向MDI，因为它的应用范围在越来越迅速地扩大。在多元醇中，聚醚是销售量最大的一类产品，1981年消耗量约为159万吨。聚酯多元醇在某些最终使用领域中仍是重要的产品。特殊的多异氰酸酯、多元醇和添加剂（如催化剂、表面活性剂、交联剂等）约占聚氨酯总量的1~2%。发泡剂和阻燃剂也包括在聚氨酯总销售中。

1982年，聚氨酯原料的总生产能力约为450万吨。虽然生产能力和销售量的预计增加数额几乎一半是在第三世界国家和东欧国家，但在整个八十年代，主要生产中心仍在北美、西欧和日本的工业地区。虽然这三个地区生产全部聚氨酯原料的90%左右，但它们只能把这些原料的77%转变成泡沫体、弹性体和非泡沫制品（1981年）。图1-1表明，在东欧和工业不太发达的地区生产能力所占的比例呈现出明显增长的趋势。

表 1-1 TDI、MDI和聚醚1982年的生产能力和1985年的预计生产能力

地 区	TDI		MDI		聚 醚	
	1982 千吨/年、%	1985 千吨/年、%	1982 千吨/年、%	1985 千吨/年、%	1982 千吨/年、%	1985 千吨/年、%
西 欧	328 41.9	339 41.5	380 46.2	420 40.8	1021 35.6	1021 34.2
北 美	302 38.6	284 34.8	350 42.5	457 44.4	1160 40.4	1160 38.9
日 本	71 9.1	58 7.1	71 8.6	80 7.8	337 11.7	337 11.3
拉丁美洲	44 5.6	52 6.4	— —	10 1.0	190 6.6	197 6.6
其它非社会主义国家	5 0.6	20 2.5	— —	10 1.0	94 3.3	97 3.3
社会主义国家	33 4.2	63 7.7	22 2.7	52 5.0	68 2.4	170 5.7
世界总生产能力	783 100.0	816 100.0	823 100.0	1029 100.0	2870 100.0	2982 100.0

聚氨酯主要类型产品的历史增长趋势概述于图1-2。虽然其它应用领域与软泡正在缓慢地缩短差距，但软泡仍继续保持其领先地位。1981年消耗于软泡生产的原料约170万吨(全世

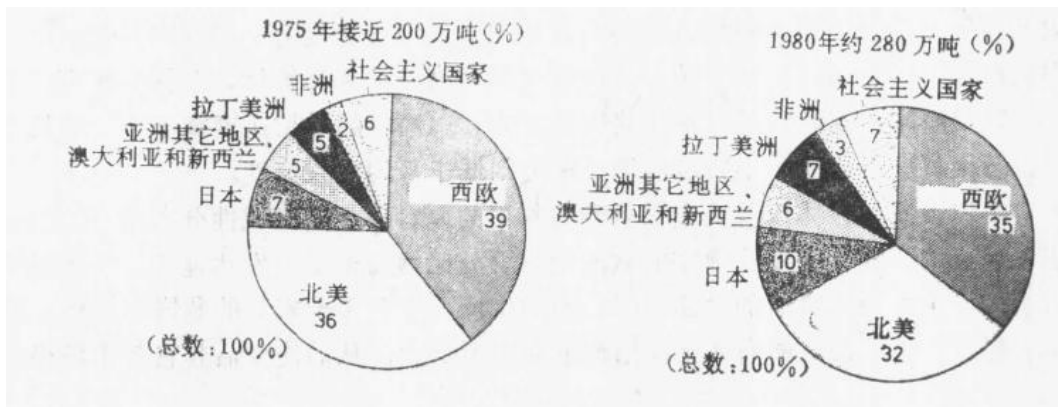


图 1-1 1975年和1980年各地区聚氨酯原料用量

界、包括社会主义国家)。但由于美国和日本的惯例，部分半软泡、半硬泡和整皮半硬泡也包括在软泡产量之中。其它快速增长的一种产品归类为“微孔弹性体”。在图1-2中，因把半硬泡和整皮半硬泡包括在软泡内，故使软泡总量增加约12万吨，达180万吨。这些半硬泡的主要应用领域是汽车工业。现在，空腔填充的低密度半硬泡与整皮半硬泡之比约为1:1。然而，现正在用反应注塑工艺法生产的整皮泡沫，尤其是用于汽车外部部件（保险杠、前后仪表板、车身）的增长较快。

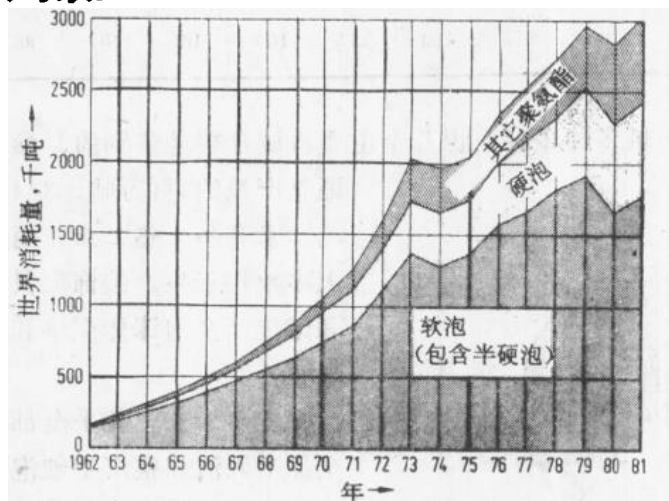


图 1-2 1962年到1981年世界聚氨酯在主要市场方面的消耗量

软泡是TDI的主要消费者。世界TDI产量的大约85%是用于这方面的。这个数字是根据TDI与多元醇1:2的典型使用比例估计的。MDI为异氰酸酯的第二大品种，主要用于硬泡的生产。世界约60%的MDI消耗于这个领域。硬泡中MDI的平均含量约为55%。由于以聚异氰脲酸酯(PIR)工艺为基础的难燃硬泡日趋重要，使这个含量缓慢增加。硬泡几乎都是使用聚合的MDI(见3.2节)。MDI(通常以MDI单体或改性的MDI形式)的其它用途最多，包括大多数其它已知的聚氨酯应用领域。作为一种类别，这些应用已经消耗了全球MDI产量的40%左右，并显示出一种超比例的增长速度。1981年，66万吨以上的聚氨酯原料(除发泡剂和阻燃剂外)用于硬泡的生产，约占聚氨酯总销售量的22%(包括东欧)。由于全世界致力于节能，用于建筑保温材料的销售量正迅速增长。由于硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫材料具有优异的绝热性能，它们也用于建筑保温材料。预料今后几年这种增长趋势将继续存在。

前面提到的几类其它聚氨酯应用正呈现出中等增长的趋势。1981年，约58万吨（全世界总消耗量的19%）消耗于这一领域，这类产品是由不同增长速度的小类别产品所组成。最重要的小类别产品是：涂料（约20万吨），鞋底（约12万吨）和弹性体，包括热塑性聚氨酯（TPU），以及浇注、喷涂和混炼胶（共约12万吨）。涂料的增长速度高于平均增长速度。织物涂料以及聚氨酯纤维这一小领域的增长速度则低于平均增长速度。

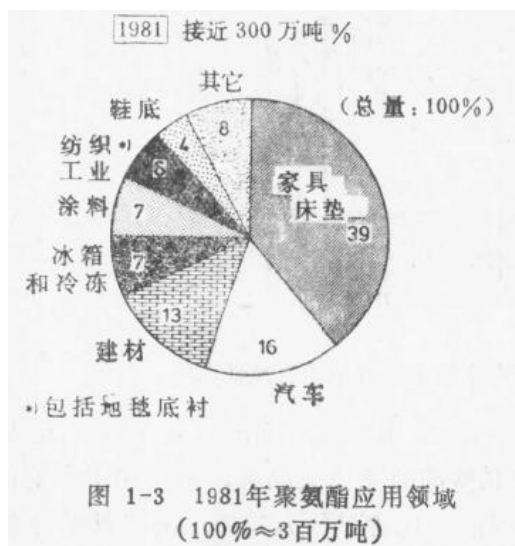
生产软质和硬质泡沫体以及其它聚氨酯材料用的原料消耗的区域性分布示于表1-2。这些数字清楚地表明，在不太发达国家的软泡用量百分比远高于工业发达地区。一般说来，在任何新的地区，聚氨酯原料的加工都归于软泡的生产，主要用于家具的装饰和床垫。随着这些区域的不断工业化，聚氨酯商品化应用范围在逐渐扩大，从而使今后其它各市场稳定地增长。

表 1-2 1980年各地区软质和硬质泡沫体和其它聚氨酯材料的耗量

产 品 类 别	西 欧		北 美		日 本		拉 丁 美 洲		非 洲		亚 洲 (不 包 括 日 本) 澳 大 利 亚、 新 西 兰	
	千 吨	%	千 吨	%	千 吨	%	千 吨	%	千 吨	%	千 吨	%
软 泡 (包 括 半 硬 泡)	510	52	519	57	143	52	138	76	68	77	131	74
硬 泡 ^①	255	26	249	27	55	20	12	7	4	5	26	15
其它聚氨酯	209	22	144	16	75	28	32	17	16	18	20	11
总 计	974	100	912	100	273	100	182	100	88	100	177	100

① 不包括发泡剂。

虽然聚氨酯应用领域多种多样，但几个主要领域是容易鉴别的，参见图1-3。世界聚氨酯总产量约3百万吨，3/4消耗于四个市场：



聚氨酯总产量约3百万吨，3/4消耗于四个市场：

家具和床垫工业 消耗于该领域的软泡的大多数用于生产装饰家具(垫子、靠背和扶手)和床垫(全泡沫体床垫和用于内弹簧垫的上衬垫)。

汽车工业 几乎全部软泡的25%以及几全部半硬泡和整皮半硬泡的100%用于生产汽车座垫和内外安全部件。大约全部硬泡的10%用于冷藏货车和拖车以及填充客车空腔中的保温材料。另外，汽车工业还使用聚氨酯弹性体制成的各种专用部件。

建筑工业 硬泡的绝大部分用于建筑绝缘(新的建筑和旧翻新)和工业性工厂。

设备制造工业 硬泡作为绝热材料的第二大应用领域是冰箱、冷冻器和冷却器。

由于这四个工业在聚氨酯原料的消耗方面起着决定性的作用，它们的发展和增长极大地影响着世界聚氨酯市场的增长。大多数预测80年代的平均年增长率为4~5%。据统计，软泡每年仅以2~3%的速度增长，而硬泡和其它聚氨酯产品增长速率则为7~8%。从地区来看，拉丁美洲、亚洲(不包括日本)、非洲和东欧的增长速率将继续明显地超过上述平均增长速率。北美和日本的市场预计将与世界市场平行增长。西欧的增长速率预计最小，只有3%。

其主要原因是由于国民生产总值增长的降低，以及家具、褥垫和用具市场的饱和。

参 考 文 献

1. German Patent 728.981 (1937) I. G. Farben.
2. German Patent 860.109 (1952).
3. German Patent 913.474 (1941) Farbenfabriken Bayer.
4. German Patent 851.851 (1948) Farbenfabriken Bayer.
5. Chem. Eng. News 39 (1961) No. 11, 62.
6. German Patent 1045.644 (1956) General Tire (USA).

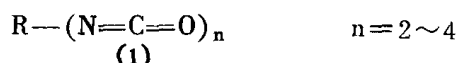
第二章 聚氨酯的化学及物理-化学原理

2.1 化学原理

虽然以大分子聚氨酯为基础的产品多种多样,各具特色,而且具有为各种各样的用途特制而形成的许多性能,但这些产品在化学性质和组成上都是非常相似的。聚氨酯可制成致密的或泡沫状的产品,其中有软泡、半硬泡和硬泡。它们可以是模塑件、薄膜和纤维。软泡用于室内装饰,半硬泡整制件用于汽车零件,硬泡用于保温。聚氨酯是通过Bayer发现的聚氨酯加成聚合反应方法^[1]制备的。在该加成聚合反应中,含有两个或多个羟基或氨基官能团的化合物与二或多异氰酸酯进行反应。

2.1.1 异氰酸酯基团的基本反应

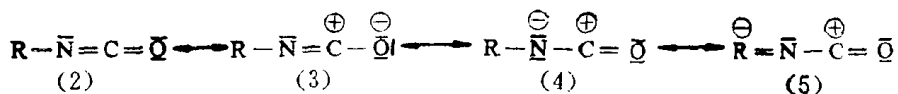
为了对聚氨酯化学有较好的了解,本节介绍在聚氨酯合成中使用的几个基本反应。聚氨酯化学中的关键物质是多异氰酸酯,其通式如下:



多异氰酸酯^[1]是在上个世纪中期被人们所发现的^[2]。

多异氰酸酯极高的反应性,特别是对亲核反应物的反应性,一直是有机化学家感兴趣的问题。但是多异氰酸酯在技术上的重要性,只有通过加成聚合反应的化学过程才能显示出来。

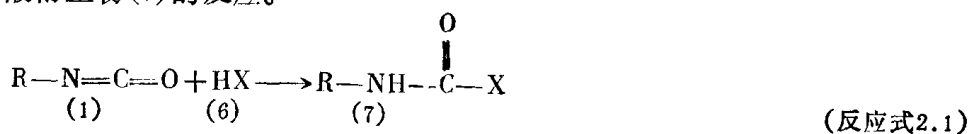
—N=C=O基团的反应性主要是由含有氮、碳及氧的积累双键链区中C原子的正电特性所决定的。如果看看它的共振结构,我们可以发现C原子上的正电荷明显,该共振结构也显示—NCO基团上的取代基是如何影响其反应性的:



如果R为一芳基,负电荷就会离开原来的位置移向R。这也可解释为什么芳族异氰酸酯的反应性显著高于脂族异氰酸酯,芳环上的取代基对NCO基团的正电特性的影响是人所共知的:在对位或邻位上的吸电子取代基增加NCO基团的反应性,而给电子取代基则降低其反应性。哈梅特常数则是这种影响强度的一种量度。

2.1.1.1 亲核反应物的加成

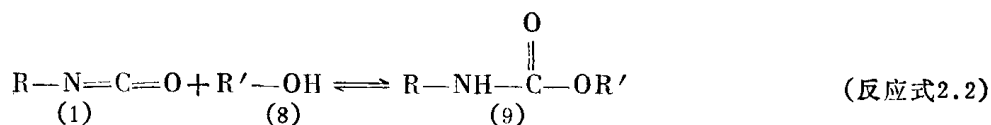
异氰酸酯类最重要的反应是用含有酸性H原子(6)作为加成组分,加成在C—N之间的双键上而生成氨基甲酸衍生物(7)的反应。



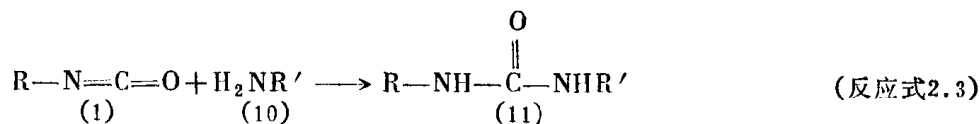
随着HX亲核特性的增强,该反应可在较低的温度下顺利进行。在较高温度下,异氰酸酯及亲核反应物可以再生,这点清楚地说明该加成反应是一种真正的平衡反应^[3]。异氰酸酯的高温再生反应的技术应用为,以酚、脞、内酰胺、CH-酸性化合物、亚硫酸氢盐等亲核试剂封闭即保护异氰酸酯,它可在高温时立即脱封。

催化剂能强烈地影响亲核反应:酸性化合物(无机酸、酰基卤等)延缓反应^[4];而碱性化合物,特别是叔胺类化合物则会加速反应;金属化合物(锡、锌、铁的盐类)同样也有加速反应的作用。在某些应用中必须或者最好选用的催化剂,将在有关章节中叙及。

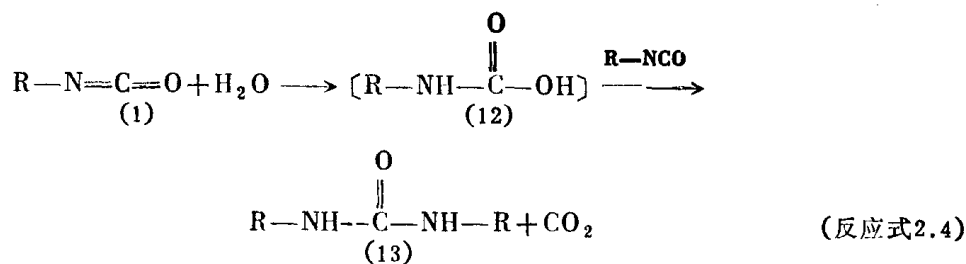
含OH基化合物是异氰酸酯最重要的反应剂^[3,6]。它们在温和条件下与异氰酸酯加成后,生成氨基甲酸酯^[9]。在该反应系列中,含羟基化合物的反应性是按伯醇、仲醇及酚类的顺序逐渐降低。



尿烷(urethane)是氨基甲酸乙酯组分的俗名,它给出整个聚氨酯化学的名称:多异氰酸酯和多元醇反应生成聚氨基甲酸酯类(polyurethane)。亲核性极强的伯胺及仲胺(氨、脞、芳族及脂族伯胺及仲胺类)与异氰酸酯的反应更为激烈并生成脲(11)^[3,7]。

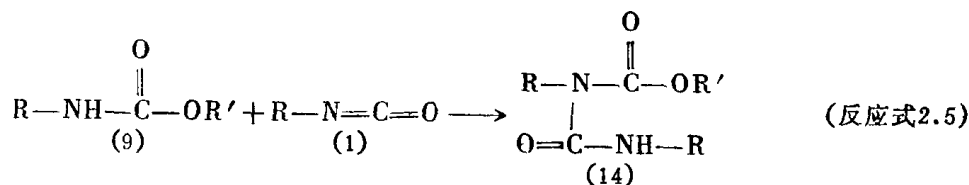


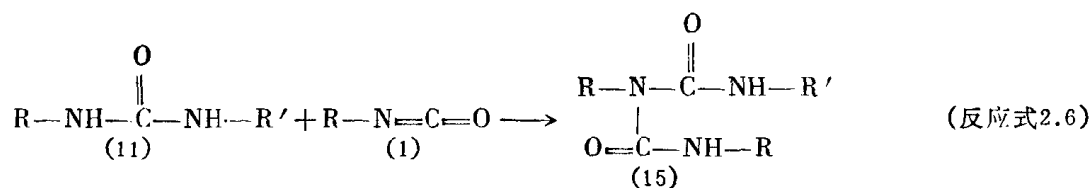
除了按通用反应式2.1进行的加成反应的两个基本反应外,还有第三个基本反应,即异氰酸酯与水的反应,它是生成聚氨酯泡沫所必不可少的。在该反应中,最初的加成产物是氨基甲酸(12)。因为它不稳定,分解出二氧化碳,生成相应的胺。胺按反应式2.4立即与仍然存在于反应混合物中的异氰酸酯反应,生成对称脲(13)^[3,8]。



生成的二氧化碳在聚脲形成反应中起发泡剂的作用,聚脲构成大分子的骨架。

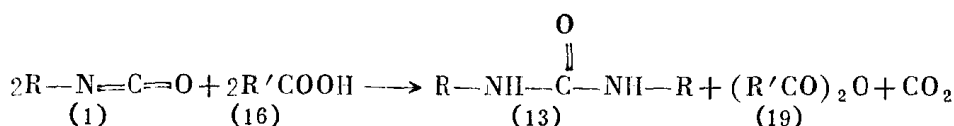
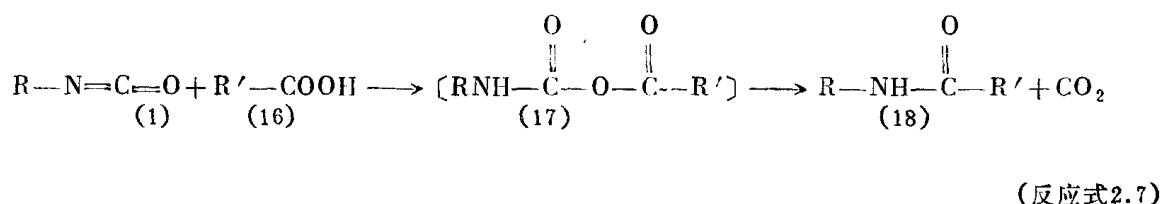
按反应式2.2及2.3生成的反应产物为仍具有酸性质子的氨基甲酸酯(9)及脲(11),虽然其反应性显著低于原料醇、酚和胺。但在很苛刻的反应条件下,也能与其余的异氰酸酯反应。如此生成的反应产物为:由(9)得到脲基甲酸酯(14),由(11)得到缩二脲(15)。





在用多异氰酸酯的情况下，这些反应导致聚合物的支化。在高温时，脲基甲酸酯及缩二脲可分别裂解成异氰酸酯、氨基甲酸酯及脲。

反应式2.2至2.6的各种反应，描述了异氰酸酯(1)与亲核反应物的所有基本反应。但是应该注意，异氰酸酯与羧酸(16)反应、与水发生加成反应一样，都生成二氧化碳。根据反应条件，该反应可由对热不稳定的混合酸酐，生成酰胺(18)^[9, 10]；或经过脱水，生成羧酸酐(19)及脲(13)^[11]。

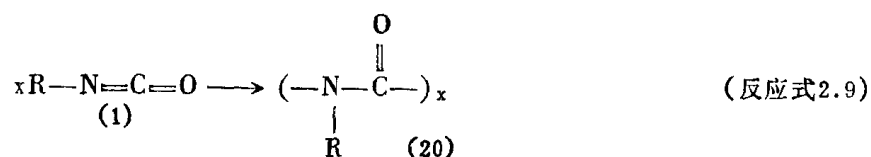


(反应式2.8)

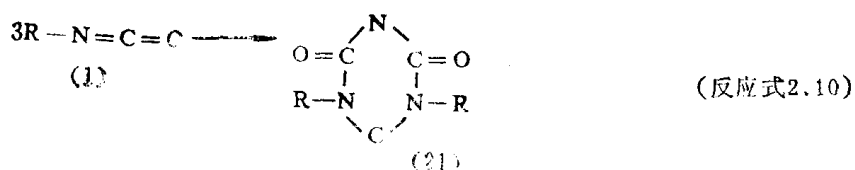
许多亲核加成反应已在文献中作了叙述。

2.1.1.2 异氰酸酯的自加成反应

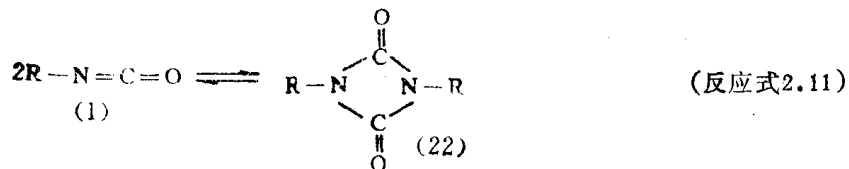
亲核试剂对异氰酸酯的加成反应不能包括异氰酸酯所有重要的基本反应。异氰酸酯还有自身间的反应，生成它的聚合物，这对聚氨酯的形成具有重要的技术价值。单异氰酸酯的线性聚合作用也能产生聚合物。该反应在极性溶剂如DMF（二甲基甲酰胺）中，碱催化剂存在下，于非常低的温度下即可发生并得到1-聚酰胺(20)^[15]。由于它有解聚趋向，因此这些聚合物在技术上一直没有获得任何重要地位。



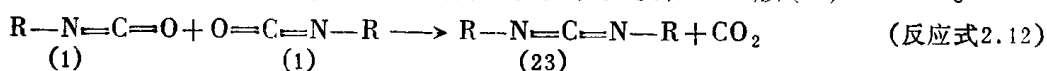
但是异氰酸酯三聚而成的异氰脲酸酯(21)具有重要的技术价值^[16]。这种三聚反应是由强碱，特别是碱金属醋酸盐或碱金属甲酸盐催化的。异氰脲酸酯环是很稳定的。在使用多异氰酸酯时，可生成适于做硬泡、高度支化的聚异氰脲酸酯（聚异氰脲酸酯泡沫）。



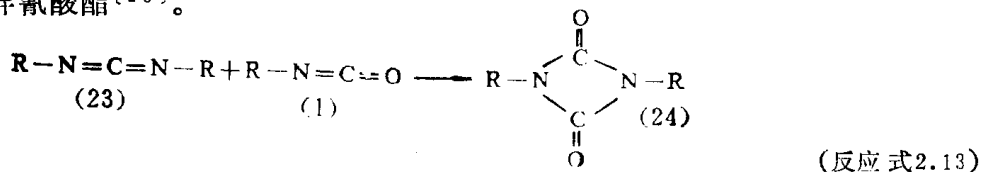
异氰酸酯环状结构的稳定性，决定了异氰酸酯的三聚反应需要在较高温度下进行。而异氰酸酯二聚生成1,3-二氮杂环丁烷二酮(22)^[17,18]的反应，则必须在较低温度下进行，因为二聚体对热是不稳定的。这也解释了为什么异氰酸酯的二聚反应只限于在反应性较高的异氰酸酯中进行，例如芳族异氰酸酯。只有这样，二聚物才能在没有明显分解之前被分离出来。



由于聚合的脲二酮(1,3-二氮杂环丁烷二酮)不稳定，因此其没有任何实际意义。但是脲二酮的形成是封闭异氰酸酯和使异氰酸酯官能团在高温时重新得到利用的一种手段。具有不同反应活性的NCO基团的异氰酸酯混合物，可通过选择性的二聚反应得到分离。异氰酸酯基团的另一重要反应为它们自身间的反应，生成二氧化碳及碳化二亚胺(23)^[19~22]。



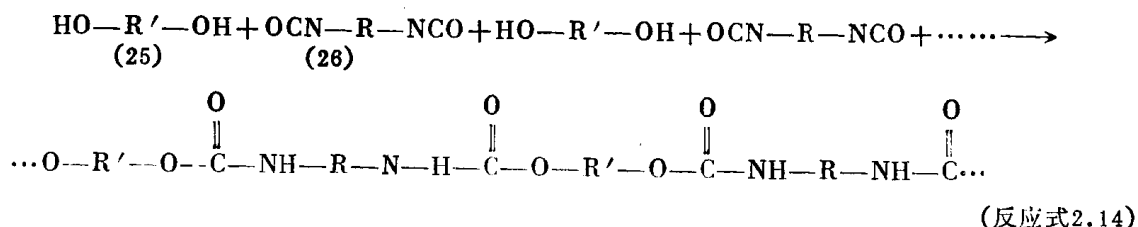
在不用催化剂时，该反应只能在高温下进行。生成碳化二亚胺的反应在受到特殊含磷化合物(1-乙基-3-甲基-3-磷-1-氧化物)的催化时，能在室温下进行。将过量的异氰酸酯加到碳化二亚胺液体中，反应生成1,3-二氮杂环丁酮亚胺(24)。在工业上，采用生成碳化二亚胺的反应来改性多异氰酸酯^[23]。



特种碳化二亚胺可用作防止聚氨酯水解的稳定剂。

2.1.2 聚氨酯的生成

前面我们曾以单官能团反应物说明了异氰酸酯基团的基本反应。多异氰酸酯和多官能团反应物进行加聚反应可产生大分子化合物，多异氰酸酯与多元醇的反应是Otto Bayer合成聚氨酯的基础的新发明^[1]。二异氰酸酯或多异氰酸酯可与二元醇或多元醇反应。二异氰酸酯与二元醇的反应情况用下列反应式表示：



这个简单的反应式表达了加聚反应的原理，通过该反应原理可以合成大量的似想得到的聚合物结构。象多异氰酸酯一样，可以使用单环或多环芳族异氰酸酯、芳族-脂肪族异氰酸酯、脂肪族或环脂族异氰酸酯，而且也可以使用改性异氰酸酯(见2.2.1)。

多元醇化合物的品种更为广泛，在聚醚及聚酯多元醇两大类原料领域内，有许多不同官能度、链长及不同反应活性的化合物可利用。除了这些聚醚及聚酯多元醇外，短链二元醇及

多元醇亦用于加聚反应。

在加聚反应中，常常同时使用多羟基及多氨基化合物。以这种方法生成的聚氨酯/聚脲也是聚氨酯化学的一部分。

不仅含羟基和氨基的反应物，而且含异氰酸酯基的反应物也都能掺和使用。这意味着化学家具有无数的各种各样性能的合成嵌段可供他们选择。这种多方面的适应性使化学家能根据特定需要合成更多的聚合物。正是由于聚氨酯具有这种多方面适应性，人们才将它称为可“特制”的塑料。二元醇和二异氰酸酯按反应式2.14反应得到线性聚氨酯。如果在反应物中有三元或多元醇和三或多异氰酸酯，聚合链会出现支化甚至交联。这种聚合物的交联密度取决于官能度较高的原料的用量。这有助于扩大最终产品的性能范围。

聚氨酯泡沫技术上的重要性证实了其生产方面的几条补充说明是正确的。泡沫发泡需要有发泡剂，完成泡沫发泡又有不同的方法：

- a) 异氰酸酯与水反应（反应式2.4）产生做发泡剂的二氧化碳。
- b) 低沸点液体（例如氯氟代烷烃）的蒸发，使放热反应的混合物发泡。
- c) 鼓入或搅入空气到反应混合物中形成泡沫。

生产软泡最好使用a式反应，以这种方法生成的聚脲基团主要用于合成聚合物的骨架（见反应式2.4）。

在生产硬泡时最好使用b的方法，b法的另一个优点是所用的氯氟代烷烃具有低的导热性。方法c主要用于制备喷涂或发泡涂层，但空气或气体必须在聚合物仍具有足够低的粘度时引入。调整泡沫形成的最佳配方是很复杂的，发泡反应及聚合物的生成反应必须通过一种特殊的催化体系加以调整，以此使两者的反应速度相当。尚未熟化的泡孔结构必须用专用的稳定剂来稳定，以便泡壁在固化之前不会崩塌。产品所需的最终性能可通过使用阻燃剂、填料以及颜料等添加剂来达到，当然这些添加剂会影响泡沫生成反应的历程。

在反应混合体系中，异氰酸酯与活泼氢官能团化合物总量的化学配比，对聚氨酯的形成及其最终性能有非常重要的影响。过量的当量的以及低当量的异氰酸酯配方都可以使用。人们经常使用“指数”一词表示异氰酸酯的实际使用量与其化学计算量之比。

2.2 聚氨酯的主要组分

2.2.1 异 氰 酸 酯

如2.1.1及2.1.2中所述，为了生成聚氨酯，必须使用分子中含有两个或数个NCO基团的异氰酸酯。芳族、脂肪族、环脂族异氰酸酯都是聚氨酯化学的组成中很适用的组分。由于芳基连接的异氰酸酯基有很高的反应活性，加之，通常芳族异氰酸酯也经济易得，故芳族异氰酸酯是非常重要的反应物。脂肪族异氰酸酯仅用于特别适合其反应性的某些聚合物的生成反应，或对最终产品性能有特殊要求的场合。例如：对光稳定的涂料，只能用脂肪族异氰酸酯合成。

在同类异氰酸酯中，其反应性也有明显差异。这些差异来自于它们的结构和取代基的影响，位阻效应起着重要作用。例如：在2,4-甲苯二异氰酸酯中，甲基对位的异氰酸酯基团的活性要比邻位异氰酸酯基团大得多（大约25倍）。还有，使用二异氰酸酯或多异氰酸酯时，在第一个异氰酸酯基反应之后，例如，在氨基甲酸酯的生成反应中，余下的异氰酸酯基团的

反应性通常都降低。

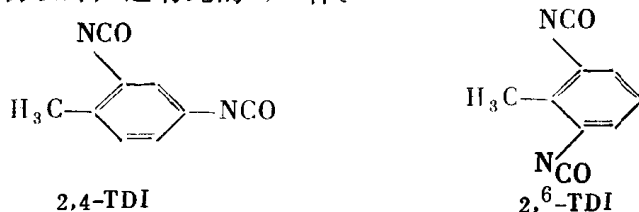
目前制备异氰酸酯的唯一工艺路线是对相应的胺类进行光气化。该路线包括游离胺的光气化、胺的盐酸盐或氨基甲酸盐的光气化以及加压光气化等^[24]。这些方法在技术文献中都有述及。用做原料的芳胺最好是由相应的硝基化合物加氢制备。例如，由二硝基甲苯制甲苯二胺(TDA)，或由硝基苯生成的中间体苯胺制二氨基二苯基甲烷(MDA)。制造脂肪族胺类有特殊的方法。例如，己二腈经催化还原反应制备六亚甲基二胺(HDA)。在很多情况下，用相应的芳胺进行苯环加氢得到环脂族胺(例如MDA加氢)。异佛尔酮二胺是由丙酮、氰化氢及氨制得的^[25]。

引进异氰酸酯基团的其它方法有羧酸酰胺的霍夫曼重排反应^[26, 29]；羧酸叠氮化物的库尔斯重排反应^[26, 29]；氧肟酸及其衍生物的佐森(Zossen)重排反应^[26, 29]；氮川碳酸盐的热重排反应^[27]，但它们只有科研意义。这些反应只在特殊情况下使用，如对苯二甲酰胺的霍夫曼重排反应^[28]。氰酸盐的烷基化反应也只用于特殊场合^[26, 29, 30]。

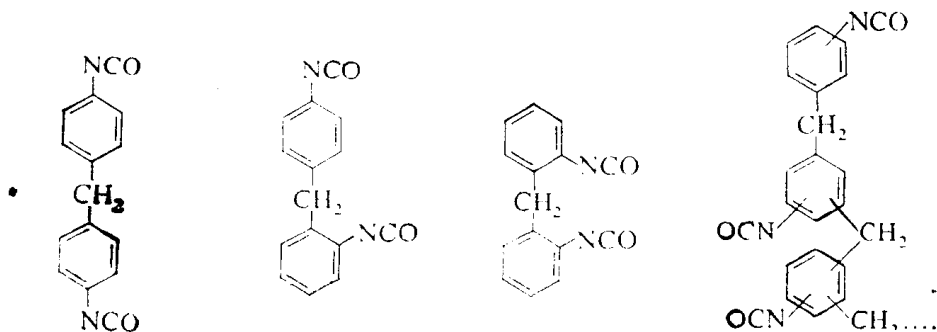
从六十年代中期人们就已经知道用一氧化碳将硝基化合物直接转化成异氰酸酯的方法^[29, 30~33]，而且十分简单。但由于收率低及催化剂用量大，故此方法在工业上从未获得应用。硝基化合物与一氧化碳在醇类存在的条件下，以贵金属硒或硫磺作为催化剂，进行催化反应生成相应的氨基甲酸酯，在工业上似乎更有吸引力。异氰酸酯通过氨基甲酸酯热裂解的方法再生，生成异氰酸酯和醇，人们将这种方法作为制备MDI产品的工业方法^[34~36]。

由胺类、醇类及脲合成的氨基甲酸酯也能够分解成异氰酸酯和醇，并且人们正在考虑将它作为生产异氰酸酯的工业方法^[37]。

在世界范围内，TDI仍然是生产吨位最大的二异氰酸酯(1979年约为715000吨)。TDI是以2,4-及2,6-甲苯二异氰酸酯的异构体混合物的形式提供的。市场上出售的TDI除了不同的异构体混合物以外，还有纯的2,4-体。



最重要的产品仍为TDI-80，它含有80%的2,4-异构体和20%的2,6-异构体，是制造软质聚氨酯泡沫的标准异氰酸酯。MDI是产量居第二位的芳族多异氰酸酯。它是由苯胺与甲醛缩合，然后进行光气化反应而生产的。苯胺与甲醛缩合不是得到单一的4,4'-二氨基-二苯基甲烷，而是含有2,4'-及2,2'-异构体的混合物，以及分子中含有两个以上芳环的缩合产物，如三环及多环化合物。故MDI是一种不同异构体的混合物。市售的MDI的品种很多，以适用于不同的应用领域要求，从纯的双环的4,4'-MDI，到包括所有的各种聚合的MDI。



59872

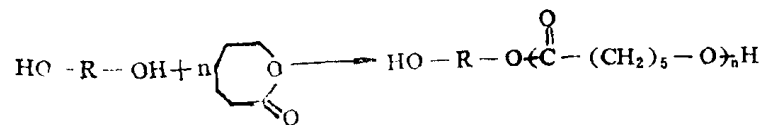
期, Bayer发现聚氨酯反应, 且获得了重要的工业意义之后, 聚酯多元醇则占有显著的地位。根据所要求的结构及平均分子量, 聚酯可由二元醇或多元醇与二元羧酸通过经典的酯化反应制得。在当时, 这种聚酯非常适合做引人注目的弹性聚氨酯的原材料。当有水存在下的发泡反应被发现后, 至少在最初, 聚酯多元醇也只能用于制造聚氨酯泡沫。但不久人们了解到聚醚多元醇特别适合于形成聚氨酯软泡时, 这方面的情况就很快发生了变化。这种聚醚多元醇是以低分子量的二元醇或多元醇作起始剂, 通过环氧化物的碱催化加聚反应制成。聚醚多元醇的应用始于美国, 但很快遍及全世界, 以适应大规模生产聚氨酯泡沫的需要。含有80% 2,4-异构体的TDI-80成为最受欢迎的异氰酸酯。

这个领域发展的至关重要因素是, 这些新的聚醚多元醇拥有以石油化工为基础的原材料, 即环氧化物如环氧乙烷, 环氧丙烷, 它们不仅能大量获得, 而且具有价格低廉的吸引力。各种起始剂都非常适应碱催化的环氧化物的加聚反应。这就为合成具有不同的平均分子量、链结构、官能度以及粘度的聚醚多元醇开辟了道路。此外它们的—OH对异氰酸酯也有不同的反应活性。在它们被发现后的几十年中, 多元醇的制造商们, 向市场提供了各种各样的聚醚多元醇及配方。由于有了广泛的原材料来源, 它才能满足聚氨酯泡沫的各种不同的要求。这种进展使聚氨酯软泡, 特别是块状软泡进入了迅速增长的时代, 且一直延续至今。

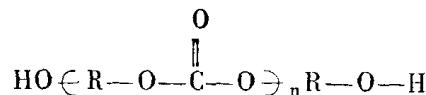
聚氨酯越向新的应用领域渗透, 对它们性能的要求就越严格。与这些要求相适应的, 就是原材料的变化。对于异氰酸酯, 可能一部分是利用已知基本异氰酸酯的混合物, 一部分是选择性地制造异构体, 如MDI就是如此。但主要的还是使用新开发的、改性的异氰酸酯。在多元醇方面, 是利用已经提及具有各种各样性能的合成聚酯和聚醚。

通过改性制造工艺, 即采用连续酯化方法, 有可能生产高质量标准的聚酯多元醇。因为很小的某种催化剂杂质都会引起聚酯反应性的波动, 给聚氨酯的生产带来巨大困难, 所以改进制造工艺是很重要的。在某些情况下, 已建立的生产线由于使用了特种原材料而变得更专门化, 例如用所谓的杂酸(马来酸酐与六氯环戊二烯的Diels-Alder加成物)得到的聚酯, 适用于阻燃泡沫^[44, 45]。

除了二羧酸及多元醇的经典缩聚反应外, 制造OH端基聚酯, 还有其它方法。己内酯用适当起始剂如二元醇的条件下, 可发生开环聚合反应。



另外, 还有聚碳酸酯结构的多元醇, 如下列通式所示:



生产较窄分子量分布的聚己内酯的难度不大^[46]。它们和聚碳酸酯多元醇一样可用作合成高性能聚氨酯的原料。聚碳酸酯多元醇可从二元醇与光气缩聚而得。为了使反应进行平稳, 以二元醇与碳酸酯如二苯基碳酸酯进行酯交换反应, 是工业上乐于采用的方法^[47]。

为了满足最终产品的特殊性能要求, 如聚酯型聚氨酯泡沫的情况, 可以使用各种聚酯的掺和物即所谓的混合聚酯。混合聚酯中含有不同的合成嵌段, 如不同的二元醇嵌入分子中, 由于这些混合聚酯结晶倾向较低, 使聚氨酯在低温下具有优良的物理性能。

利用聚醚多元醇也能满足特殊性能的要求，不仅通过选择原材料（起始剂及环氧化物）的方法，而且也可以通过使用分子结构中的不同链序达到这一目的。除了水以外，还有许多低分子量的二元醇、三元醇及多元醇可用作起始剂。另外，带有氨基的化合物也日益重要，它们的碱性有助于提高多元醇的反应性。含较多官能团的化合物，特别是天然化合物，如蔗糖和山梨醇，已成为很有价值的起始剂，例如，用于作制造硬泡的侧链较短的多元醇^[48]。在这方面，必须提及的还有低分子量甲醛齐聚物（formose）及其氢化产物（formit）^[49]。使用这种起始剂制得的聚醚多元醇具有很好的性能，如支化度和官能度等。

用于制备聚醚多元醇的环氧化物，主要是环氧丙烷及环氧乙烷。其他环氧化物则次之，只在特殊情况下使用，例如为得到较佳阻燃性能而使用的氯化环氧化物^[45, 50]。碱催化的环氧丙烷的加聚反应得到仲羟基产物，正如预期环氧乙烷生成的伯羟基对异氰酸酯的反应性较仲羟基大些，故通过选择环氧化物，可以预测聚醚多元醇的反应性。通过环氧丙烷及环氧乙烷的逐步加聚反应（嵌段聚合反应），可以有选择地将环氧丙烷链节或者环氧乙烷链节嵌入聚醚分子链中的某一位置。这就是为什么嵌段聚合反应能使多元醇具有预期粘度、亲水性以及反应性的原因。

在此，我们不能详述不同应用领域对聚醚多元醇的最佳结构要求的问题。这些问题将在3.1以及后面几章中介绍各应用领域时再加讨论。基本上可以这样说，长链多元醇可制得柔软的聚氨酯，主要用于制造软质聚氨酯泡沫及弹性体。短链及高度支化的多元醇常生成氨基甲酸酯和交联结构，它们主要用于制造硬质聚氨酯产品（例如硬泡）。

聚四亚甲基乙二醇醚是一种特殊的聚醚多元醇，由四氢呋喃经阳离子催化聚合反应而得。它们很早就被引入聚氨酯化学的组成中，且已成为弹性体领域中的一种重要的化合物。

聚硫醚可由硫二甘醇的缩聚反应制造，仅用于数量有限的聚氨酯。

应当指出，混合聚醚酯（或聚酯醚）可由特殊的方法制得，例如通过羧酸的烷氧基化或通过羟基封端聚酯的“分子再缩聚反应”制造^[51]。

在七十年代，填充聚醚成为重要品种。这些多元醇含有精细地固体颗粒分布，构成母体多元醇。例如在软泡领域中，使用填充多元醇能明显地增加产品的硬度。填料可为天然的无机物（例如白垩、高岭土）^[52]。但是，使用无机填料难以得到稳定的悬浮体，因此最好使用有机填料。

有两类填充多元醇成功的获得肯定，并占有了可观的一部分市场，而且，这种势头还在增长。它们是聚合物多元醇^[53, 54]及含聚脲分散体的多元醇，即所谓的PHD多元醇^[55]。

象分散多元醇的其它原理一样，以聚亚甲基聚脲及聚亚甲基三聚氰胺^[56]为基础的产品已是人所共知的。

2.2.3 二 胺

除多元醇外，二胺及多胺在聚氨酯的合成中也有重要的作用。它们被用于两个方面：作为多元醇的起始剂和作为扩链剂。脂肪族胺和芳族胺，如乙二胺和二氨基二苯基甲烷都是制造聚醚的起始剂。含有两个伯氨基的化合物经环氧化作用后，得到四官能团的多元醇。也可用氨基醇，在使用含有叔氨基的氨基醇如三乙醇胺的情况下，期望发生正常的羟基烷氧基化。含氮多元醇由于其高反应性而用于硬泡配方及湿气固化的单组分涂料中。

由于氨基对异氰酸酯的反应性比羟基高得多，二胺特别适于用作交联剂或扩链剂。胺的反应性与其结构关系很大，因而必须根据每种反应选择最佳的胺类。

配制软质聚氨酯液体涂料时，可用脂肪族二胺作扩链剂。但是在非常重要的浇注弹性体及软质和硬质整皮泡沫领域中，主要是使用芳族二胺。脂肪族二胺因反应速度太快而不适用于这些工艺过程。实际上，有位阻的芳族二胺具有适中的反应活性已成功地用于这两种领域中（见3.4.3）

2.2.4 添加剂

除了在2.2.1~2.2.3述及的主要化合物外，还有大量添加剂可以成功地用于制造聚氨酯。这些添加剂对实际工艺操作是很有价值的，甚至也是很必要的，也有助于最终产品得到所要求的性能。

这些添加剂包括催化剂、稳定剂、发泡剂、阻燃剂以及能保护聚氨酯的抗水解剂、耐热剂、抗氧剂和抗光降解剂。其它添加剂有填料及颜料。各种添加剂及其作用将在3.4中详述。

2.3 聚氨酯的制备方法

聚氨酯的各种制备方法是按制备用的介质（无溶剂、在溶液中、在水中），反应物加入的顺序（一步法、预聚体方法）及最后固化的类型（单组分系统、双组分系统）来区分的。为加速反应的进行，常常加入加聚反应催化剂^[57]。

2.3.1 无溶剂反应

在制备聚氨酯软泡、硬泡、浇注弹性体及热塑性聚氨酯时不使用溶剂。

2.3.1.1 一步法

不使用溶剂的制备过程一般进行得很快，特别是在有催化剂存在的情况下。所以发泡材料用一步法制备，将反应物直接与添加剂，如发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂及阻燃剂同时混合。反应剧烈放热，如果使用的催化剂适当，实际上，在2~30分钟内即可终止。可是，其最终性能常常要到反应24~48小时之后才能达到。这个时间也可以缩短至几个小时，但必须在约100℃的温度下进行后熟化。

一步法要求不同的羟基化合物与多异氰酸酯之间有相似的反应性。只有在反应性二胺和多异氰酸酯最初生成的脲-异氰酸酯是可溶的和能进一步反应时才能使用二胺作共反应物。例如，用低极性的或被吸电子取代基减活的二仲胺或二胺作共反应物，就属于这种情况^[58]。

2.3.1.2 预聚体法^[59]

在聚氨酯的术语中，预聚体一词被理解为异氰酸酯加聚反应的中间体。无数的聚氨酯弹性体和几乎所有的聚氨酯-脲都是通过预聚体这样的中间体制备的。这种方法可以保证低反应性聚醚多元醇完全反应，甚至在没有催化剂的情况下，可以有目的地制备某一种链节结构。二异氰酸酯与二元醇之间的反应为二级反应，并取决于它们组分间的摩尔比。这样就有可能制备具有所要求的末端基团的和按统计学规律分布的一定平均分子量的中间体。

二异氰酸酯加聚方法与其他聚合方法相比，最主要的优点是能通过加聚反应特制出所希望的任何中间体。特别是末端具有NCO基团的产物，即所谓NCO预聚体。它是聚氨酯合成中具有很大工业价值的中间体，因为它能与许多含活泼氢的化合物一起使用。NCO预聚体是由

为了使弹性体有较好的溶解度，经常要设法减少硬段的形成。这时除使用扩链剂（常为乙二胺）外，还要加入少量的助扩链剂（按摩尔百分数计）如1,2-丙二胺，1,3-环己基二胺，哌嗪甚至水^[60]。在二甲基甲酰胺中，用等当量数的NCO预聚体和扩链剂相反应，可得到很高分子量产物。并为NH₂端基或NCO端基与二或三异氰酸酯或象丁胺那样的单官能团终止剂进行反应提供了条件^[60]。

在使用低反应性的脂环族二异氰酸酯情况下，甲苯溶液中的NCO预聚体能与异丙醇溶液中的二胺进行反应。因此，在NCO基团和溶剂之间不发生反应（有可能导致链终止）。这种单组分体系溶剂含量通常为65~85%。

2.3.2.2 反应性单组分体系

可将较低分子量的NCO端基预聚体溶于少量的低极性溶剂（如25%的醋酸乙酯）中，用空气中的水分固化，固化时间取决于湿度及温度。当作涂层应用时，生成的二氧化碳作为副产物消失在涂层中而不形成气泡，带有NCO端基的预聚体组成的单组分体系，贮存稳定性是有限的（6~12个月），最终产物为交联的聚氨酯缩二脲。

第二种单组分体系是由OH端基的预聚体组成，或由氨基甲酸酯的齐聚物（由NCO预聚体与单官能团扩链剂反应而得）与含有羟甲基醚的氨基塑料树脂构成的混合物组成。这种混合物溶于固体含量为40~50%的甲苯/异丙醇溶液中，它在室温下是稳定的，但120~150℃时，在溶剂蒸发后，即在基底上固化。同样，在室温下，封端的NCO预聚体和多元醇或（封端的）胺类是稳定的，但受热后，封端剂将脱封而固化。

2.3.2.3 双组分体系

双组分体系通常用于涂料以及皮革和织物涂层。它们主要是由氨基甲酸酯改性的多羟基化合物及一种不含挥发性二异氰酸酯的异氰酸酯加合物组成，最近双组分体系的发展方向是尽可能制造很低粘度的双组分体系，以便最大限度地降低溶剂用量（“高固含量”体系）。多元醇组分的固含量，通过使用所谓“反应性稀释剂”如形成聚合物的单官能醇而大大的增加^[61]。

2.3.3 含水的两相体系^[62~65]

具有NCO端基的预聚体，特别是在其分子量不超过8000时，与水混合产生反应性油/水乳浊液。含有如铵、硫、磷酸盐或羧酸基团离子中心或亲水的聚醚链段都是可自乳化的。也就是说，在与水混合时，它们可自发地形成乳浊液，其中粒子的大小随亲水性的增加而下降，NCO基团对水的反应性随之增加。疏水的带NCO端基的预聚体必须采用乳化剂及高的剪切力才能使它们分散在水中。使用在化学性质上与所分散的物质相似的乳化剂乳化效率最高。

高粘度的预聚体必须用有机溶剂稀释，但不一定要求这些溶剂必须能与水混合。得到的含水乳浊液可通过二胺或多胺进一步扩链与交联。高反应性、微水溶性的胺类是特别合适的化合物，它们从水相扩散到预聚体小滴中，从而成为侧基NCO基团的扩链剂或交联剂。在没有胺存在时，NCO侧基可与水反应进行扩链，在室温下有时需要几天。含有亲水中心或外加乳化剂的高分子量聚氨酯加水分散时，最好先把这些聚合物和亲水溶剂制成溶液，再与水混合，然后将溶剂除去（见2.4.1.2）。最新的方法是不用助溶剂就可以制备含有高分子量聚氨酯的含水聚氨酯分散体（见2.4.1）。对聚氨酯亲水性极轻微的改善，都会导致含水悬浮体的沉降，可利用这种方法制备热塑性或交联的PU粉末（见2.4.2）。当水相分散在异氰酸酯或NCO预聚体（水/油乳浊液）中时，因熟化而生成泡沫（见2.4.4及2.4.9）。

2.4 最新进展

2.4.1 聚氨酯水分散体系^[62-68]

在过去的十五年中，聚氨酯水分散体在高档涂覆制品的领域中日趋重要。由于聚氨酯水分散体在固化时蒸发出的唯一物质是水，对环境没有污染。这些分散体的粘度及流动性能与聚合物的分子量无关。因此可将分子量调节到所希望的最高水平。表2-1示出了至今使用的几种制备方法的概况。

表 2-1 聚氨酯分散体的特性

	分散剂剪切力方法	丙酮法	预聚体混合法	熔融-分散方法	酮亚胺/甲酮连氮法	固体自分散法
多羟基化合物	聚醚(液体)	线性的、可变的	聚醚、某些聚酯	可变的	可变的	可变的
二异氰酸酯	TDI	可变的	TDI、IPDI、H ₁₂ MDI	TDI、HDI、IPDI	可变的	预聚体软化点 >40℃
乙二醇	少量	可变的	二羟甲基丙酸	主要为离子的	可变的	MW<8000
分散剂	+	-	-	-	-	-
溶剂	5~10%甲苯	40~70%丙酮	常为10~13% N-甲基吡咯烷酮	-	最好为5~30% 丙酮	-
剪切力混合器	+	-	-	-	-	-
分散体温度	~20℃	~50℃	20~80℃	50~130℃	50~80℃	15~30℃
分散前的产物	非离子NCO预聚体	聚氨酯	NCO预聚体-离聚物	离子的缩二脲-预聚体	NCO预聚体+酮亚胺/甲酮连氮	预聚体
分散后的产物	胺扩链	丙酮蒸馏	胺扩链	缩聚	可能为丙酮蒸馏	加入固化剂
最终产品	聚氨酯-脲	聚氨酯 聚氨酯-脲	聚氨酯脲离聚物	聚氨酯缩二脲	聚氨酯脲	聚氨酯
分散后，分散体的溶剂含量	2~8% 甲苯	<0.5%	常为5~15% N-甲基吡咯烷酮	-	最好<2%	-
粒子大小(mm)	700~3000	30~100,000	100~500	30~10,000	30~1,000	30~500
固化后温度	100℃	-	-	50~150℃	-	>120℃

2.4.1.1 含乳化剂的分散体

含乳化剂的分散体的制备方法已于2.3.3中略述。根据所用乳化剂，分散体主要为阴离子的或非离子的，但很少有阳离子的。分散体常含少量的溶剂（如甲苯）。

2.4.1.2 离子键聚合物分散体

最重要的分散体是不含乳化剂的离子键聚合物分散体，其特点是有高的机械及化学稳定性、良好的成膜性能、好的粘附力以及能在宽广的范围内改变其成分和性能。由于高聚物是自分散的，故在制备时不需乳化剂或高剪切力。下列制备方法具有重要的技术价值：

1. 丙酮法

首先用一种亲水有机溶剂如丙酮制备高分子量聚氨酯——特别是聚氨酯脲——离子键聚合物溶液。然后将溶液与水混合再把有机溶剂蒸除,得到聚氨酯离子键聚合物的含水溶胶或分散体。根据离子基团的含量及浓度,通过疏水链段的沉淀或通过先生成的水/油乳浊液的相转变形成分散体。此法的优点是:聚合物分子量的可变范围宽,平均粒子尺寸可以控制,最后产品的质量高,以及生产的重现性良好等。

2. 预聚体离聚物混合法

此法已于2.3.3中述及。它易于操作,但主要限于低粘度NCO预聚体。

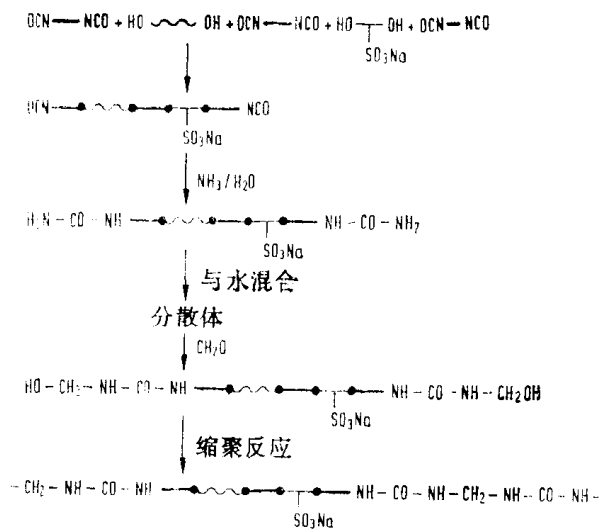


图 2-2 以甲醛扩链的“熔融分散”法

3. 与甲醛缩聚的“熔融分散”法(见图2-2)。

NCO为端基的离子改性的预聚体与氨或脲反应,分别得到以脲或缩二脲基团为端基的预聚体。用甲醛对它们进行羟甲基化。在上述预聚体与甲醛反应之前、之时或之后热溶物与水混合自发的形成分散体。然后通过缩聚反应(降低pH,升高温度)进行扩链或交联。

4. 酮亚胺及甲酮连氮法

二胺,特别是胍类与酮类反应分别生成酮亚胺及甲酮连氮。它们能与含离子基团的NCO预聚体混合而不产生过早扩链。这些混合物甚至在没有助溶剂存在下也能以水乳化。与水反应释出二胺或胍,它们再与预聚体反应。

5. 用于固体的自分散法

平均分子量少于8000和在室温下为玻璃状固体离子的和(或)非离子的亲水的改性齐聚物,能在水中分散而不需要很高剪切力、乳化剂或热处理。由于具有这种特性,这些用作水分散体的产品可以100%的固体树脂形式发运。一旦分散于水,即可加入交联剂,在背衬层上固化后,可得到高分子量的聚氨酯涂料。

2.4.1.3 非离子分散体

如果离子中心被分子链两侧的或两端的亲水的醚链所取代,分子量约为600~1500的话,那么非离子分散体的制备方法和离子键聚合物分散体相似。这种制备方法与2.4.1.2中所述及相同,分散过程的温度必须保持在60℃以下。这是因为聚乙二醇醚链节在高温下会丧失亲水性,生成不稳定的分散体。非离子分散体在冰点下是稳定的,也不受pH变化及加入电介质的影响。但它们受热会凝结。

2.4.1.4 分散体的性质

离子和非离子亲水基团具有协同效应。聚合物总的亲水性可能降低,分散性保持良好,同时也具有耐寒、耐热及耐电介质的特性。不用乳化剂制备的聚氨酯水分散体,粒子尺寸范围宽,不但能合成真正的高分子量聚合物的溶液或粘稠的溶胶,而且也能合成毫米级粗粒聚合物悬浮体。粒子直径范围在30nm和800nm之间,分散体最稳定,而悬浮体则在10⁴~10⁵nm之间。离子改性的粒子由于水合作用而膨胀,因此成膜性能极好,甚至很硬的薄膜制品也能在低温下使用。其成膜性能甚至可以通过添加高沸点的聚结剂如磷酸酯、N-甲基吡咯烷酮、酮等而进一步增强。

最重要的是阴离子分散体,在多数情况下,它们含有对电介质很稳定的磺酸盐基团,或

在某些情况下含有在干燥后亲水性很低的羧酸盐基团。它们能毫无问题地与其他聚合物水分散体、添加剂及颜料掺混。阴离子分散体与其他阳离子聚合物分散体相反，阳离子PU分散体很易制备，而且还能广泛地改变盐基的组分。它们特别适于制备对阴离子背衬层（玻璃、皮革）具有良好粘合力的涂料。它们还有特殊用途，例如作为凝结法制造合成多孔材料的添加剂。酸式亚硫酸盐封端的聚醚预聚体水溶胶和相应的有机溶剂预聚体，用作羊毛的防缩处理剂^[69,70]。表2-1概括了按不同制备方法所得聚氨酯分散体的特性。

2.4.2 粉 末

制备聚氨酯粉末的方法主要有三种：

1. 在无氧（氧会引起粉尘爆炸）条件下研磨PU弹性体。如使用冲击式粉磨机，研磨的产品越柔软，需要的操作温度越低（如使用冷冻盐水、干冰或液氮等）。
2. 在溶剂中，以加聚反应方法进行现场制备，该溶剂只能溶解一种反应组分，而不溶解最终聚氨酯产品（如只溶解异氰酸酯的烃类）。加聚反应在有特殊乳化剂存在下进行^[71]。
3. 在有很少量的常用的或薄片状的乳化剂存在下，或亲水基团含量极低的情况下，可以按2.4.1所述方法制备PU粉末。在分子量足够高及不存在增稠剂情况下得到沉降的且能重新分散的悬浮体，经干燥后成为粉末^[72]。
4. 高熔点羟基化合物与封端异氰酸酯可配制成粉末涂料，并在被衬层上烧结而固化^[73]。在掺入少量封端NCO基团时，将粉末调节到具有热塑性质及自交联性质。

2.4.3 微 胶 囊^[74,75]

聚氨酯特别适用于作微胶囊的囊壁材料。其性能可以根据使用中的特殊要求来调节。囊壁可以是无孔的或可以渗出囊内物的，通常是由多官能团异氰酸酯或NCO预聚体与多官能团胺在油/水界面上进行界面反应而制备的。根据聚合物形成之前乳液的类型，平均粒度微胶囊直径为1~5000 μm 。这些胶囊可用于许多不同领域，例如制造无炭素复写纸或生产能延长有效物质作用的农药（见图2-3）。

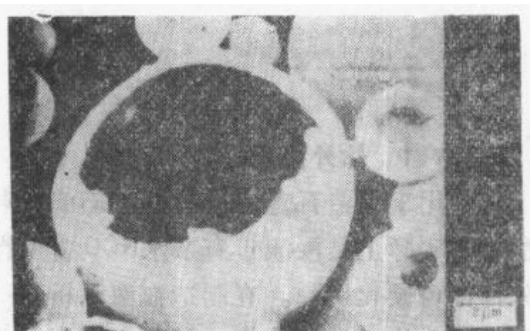


图 2-3 PU微胶囊（爆开状态）

2.4.4 水 凝 胶^[76~78]

水凝胶是用富环氧乙烷为基的多官能度NCO预聚体制造的。其末端NCO基团可与芳族的或脂肪族的结构相联。在第一步，当预聚体与水混合时生成乳浊液或溶液，接着NCO基团与水/或与加入的二或多胺反应，从而预聚体发生加聚反应和交联反应。在水-异氰酸酯反应时，产生的二氧化碳不溶于水相中，得到泡沫水凝胶^[78]。

无孔PU水凝胶的水含量高达90%，水被牢固地吸附在水凝胶上，用手也不能将水挤出。水凝胶的强度、弹性及硬度变化范围宽。当露天储存时，它由于水分的蒸发而发生收缩，但仍保持原来的外形。当储存于水中时，则不发生收缩。无孔PU水凝胶可用作香料的载体或作热或冷覆布。泡沫水凝胶可作吸湿剂及酵母载体^[79]。

2.4.5 水溶液

以水溶性聚酯或聚醚二醇为基的无交联聚氨酯和只含短链疏水链节的聚合电介质一样，都是水溶性的^[80]。由八乙二醇和甲苯二异氰酸酯制备的聚氨酯也是水溶性的。在四乙二醇的情况下，必须外加离子基团才能使其具有溶解性。目视清澈的水溶液未必是真正的分子溶液。浓缩的水溶胶〔高度稀释，乳白色或至少呈现J铎效应〕或微乳液（粒子尺寸<20nm）也都是清澈的液体。水溶性齐聚聚氨酯和聚氨酯作为后鞣制剂及染料添加剂^[81,82]、增稠剂^[83~85]、纸张上浆剂^[86,87]及织物整理剂^[88,89]等是很有价值的。

2.4.6 合成多孔材料^[90,91]

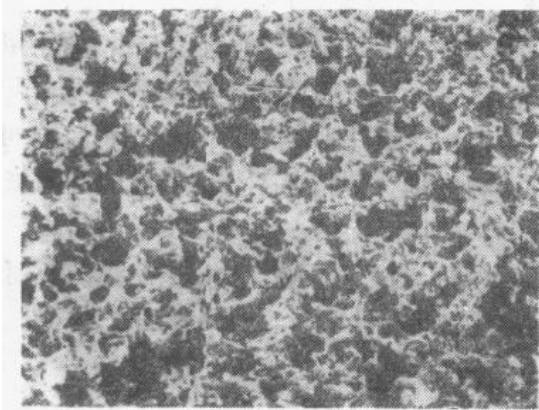


图 2-4 微孔聚氨酯片

多孔材料 (Poromerics) 一词是指主要以聚氨酯为基的微孔塑料，它可渗透空气及水蒸气 (透气)，在液相中可渗透水。这些材料可用作复合革的涂料，特别是可用于制备皮革的代用品。微孔聚合物的生产方法有多种。所谓凝结法有重要的技术价值，在该方法中，高分子量聚氨酯 (或聚氨酯/聚脲) 的二甲基甲酰胺溶液用水或蒸汽凝结在一载体上。为了促进凝结过程，最好加入一种适当的 PU 分散体 (Desmoderm KPK分散体, Bayer AG)，凝结成片后立即洗涤和干燥 (图2-4)。

2.4.7 医学上的应用

2.4.7.1 体外应用

通常用于制造石膏模子的Paris石膏绷带可以用更轻更易于掌握的聚氨酯绷带来代替。聚氨酯绷带实际上是浸渍带有亲水NCO端基的预聚体的绷带，这种绷带在浸水和包住模子后，几分钟即可硬化^[92]。在制造血液渗析器 (人工肾) 时，水合纤维素为基的空心纤维也是用铸塑聚氨酯将它们粘合在一起的。将这些装入净血室，这样血液透过纤维及渗析液沿纤维流动，装有空心纤维的这种铸塑件必须是有弹性的和可以切割的，且同时对切割的纤维没有任何影响。尤其证明，双组份聚氨酯浇注体系是最有效的。近期的发展是制备以脂肪族二异氰酸酯为基的完全透明的产品^[93]。

2.4.7.2 人工器官^[94~100]

与其它工业塑料相比，聚氨酯的疲劳强度、柔性及强度都是卓越的，故在人工器官的应用方面引起了人们的特殊兴趣。与硅酮聚合物制品比较，聚氨酯的强度特别突出；与软PVC比较，其主要优点是不用增塑剂，且可在不太高的温度下对材料进行模制。某些作者指出，因再吸收作用引起的生物降解是人们所期望的另一个特征^[98]。通过肝素或蛋白^[96]，或引入聚硅氧烷链节^[95]改性聚氨酯表面，可以改善它与血液的相容性。然而聚氨酯人工血管尚没有商品化，它在人工心脏方面的应用及作为组织胶粘剂方面的问题仍在讨论之中^[99]。含聚氨酯及聚丙烯酸酯的某些复合物适于作假牙的牙科。

2.5 聚氨酯结构的物理化学概念^[107~123]

根据聚氨酯的结构，它具有广泛的性能范围。除了化学组成、链的长度、链的刚性、交联程度、特别是支化程度等主要结构外，聚氨酯的形态在很大程度上取决于其聚合物链之间可能的相互作用（链间力）。

2.5.1 无嵌段结构的双组分聚氨酯

“纯粹”的聚氨酯（如1,6-六亚甲基二异氰酸酯及1,4-丁二醇的反应产物）的性质，相当于那些在结构上与其相似的聚酰胺的性质。通常在高的结晶度和许多—NH—和—CO—基团之间存在着大量氢键的情况下，聚氨酯具有很高的硬度、强度和低的溶解度（图2-6）。如由甲苯二异氰酸酯及二乙二醇制备的无定形聚氨酯硬而透明，而且只有在高温下，其尺寸稳定性才达到临界值。而由长链的非结晶、无支化的OH基聚醚或不含游离的或低分子量乙二醇的OH基的聚酯，与计算量的二异氰酸酯的反应，得到的软质弹性体产品的性能则代表了聚氨酯性能的另一面。

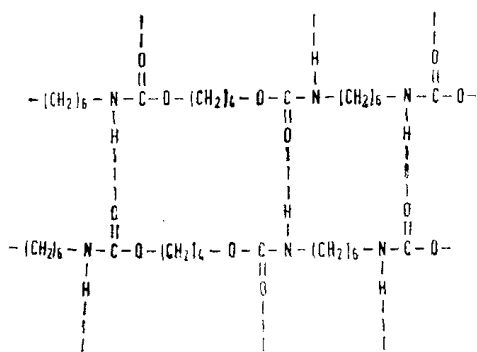


图 2-6 以1,6-六亚甲基二异氰酸酯及1,4-丁二醇为基的聚氨酯键间的氢键和低弹性产物。两种类型的产物都只呈现单相体系。在技术上唯有重要意义的是高度交联的硬质产品（聚氨酯硬泡、非织物涂料）。

它们仅含约4~7%的氨基甲酸酯基团。分子间力主要是聚醚链段间和聚酯链段间的范德华力^[121]，因此硬度及强度较低。其产品具有类似橡胶的性能，以X射线分析方法测定其聚合物形态是无定形的。这些性能显示的是主要分子网络的性能，它们主要决定于高分子量的聚二元醇的化学结构、链长及支化度。随着链刚性的提高（高度结晶的或玻璃态的聚酯）、链长的减小及交联密度的增加，可以得到较有刚性和密结的网络，亦即较硬的

2.5.2 具有嵌段结构的聚氨酯

大多数聚氨酯至少由三种基本原料组成：

长链聚醚或聚酯多元醇；二异氰酸酯；乙二醇、水或二胺（“扩链剂”）。

从化学性质上看，这些产物介于2.5.1所述的两种典型的双组分聚氨酯之间。然而从聚合物物理学的观点看，这是一类以主链嵌段结构（嵌段共聚物结构）为特性的新型弹性体。这些聚氨酯的二级和三级结构及其形态，必然取决于链的嵌段化学组成和长度。产品的性能之所以优异，就是它具有两相或多相结构的结果。

典型的嵌段聚氨酯，如热塑性PU弹性体（TPU），以及以聚氨酯聚脲为基的纤维和涂料主要是线性结构。这里所提到的概念也符合于大多数的交联聚氨酯（见2.5.2.6）。

2.5.2.1 硬段和软段

由1摩尔长链二元醇、1摩尔短链二元醇以及2摩尔二异氰酸酯制备的聚氨酯具有下列理想结构，图2-7所示。软段极易运动，它通常以缠卷态与刚性的齐聚氨基甲酸酯单元，即所谓的硬段交替存在于大分子中。在实际情况下，软段结构和氨基甲酸酯反应一样，遵循弗洛里统计分

布^[120]。其结果如图2-8所示,反应生成的硬段量较理论预测为高。所以,在实际条件下形成的嵌段结构比理想情况下更明显。这种结果特别符合于聚酯型氨基甲酸酯的情况。所用的聚酯二元醇在其制备中,总是含有相当数量的低分子二醇,它有助于硬段的形成。再者,弗洛里分布也会发生很大的偏差,原因是给定的端基基团的反应性及相容性对反应动力学的影响。在一步法中,通过目视发现,相混的两相反应混合物,在反应过程中是均匀的,但在反应完成后,又明显地回呈两相。

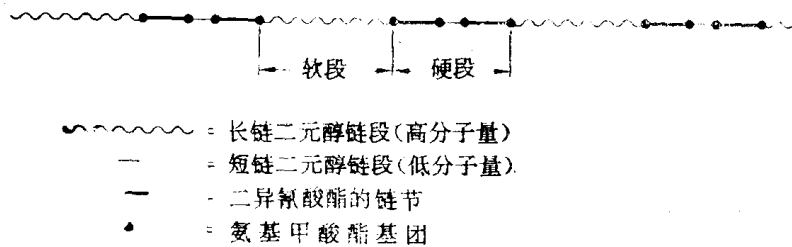


图 2-7 嵌段聚氨酯的理想主链结构示意图



图 2-8 嵌段聚氨酯的真实主链结构示意图

2.5.2.2 相分离和微区形态

最初的反应混合物的两相特性与低分子量乙二醇具有较高的极性这一事实有关,因此它只限制了聚亚丙基醚二醇及甲苯二异氰酸酯的相容性。在反应的第一步,齐聚二醇与二异氰酸酯反应生成能改进相容性的极性氨基甲酸酯基团。随反应的进行,生成具有图2-9所示之链段结构的大分子。大部分非极性低熔点软段与极性的高熔点硬段是不相容的。分别制得的硬段在120℃以下通常是不溶于齐聚二醇的。结果发生了相分离,同时生成了共价键键合的微相区。该过程随着温度的下降会持续进行。由此得到的三级结构的形态,通过后面将要叙述的方法,用肉眼可以粗略地看到。由柔性软段组成的相互密合的基质,使其形成的材料产生很大的变形。相反,在硬段微相区内,分子被其相互间的物理作用所固定。由于软段的共价键偶联而抑制了链的塑性移动,从而产生了回弹性。硬段微区可被视为多官能团的宽广交联区域。在温度升高时,特别是在溶剂的作用下,交联反而消除且可成型。硬段和软段之间的相分离程度分别取决于硬段与硬段之间或硬段与软段之间的相互作用(亲和力)。聚酯型聚氨酯的相分离现象较聚酯型聚氨酯明显,而在聚丁二烯型氨基甲酸酯中最为明显。(在后一种情况下,原料间的不相容性很差时,嵌段聚合物的生成是相当困难的)。硬段间的亲和力在很大程度上也取决于二异氰酸酯的对称性及所用的具体的扩链剂二元醇或二胺。形成的这些嵌段结构将影响硬段的对称性,而且还影响到组织结构的形成。在其主链上具有偶数 CH_2 -基的扩链剂产生的硬段的熔点范围较高于具有奇数 CH_2 -基的扩链剂。而且由低分子量二胺或水生成的含脲结构的硬段极性高于含有氨基甲酸酯结构的硬段(NH -偶极含量较高)。这种最短的硬段已引起了相的分离。

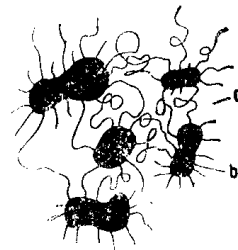


图 2-9 TPU微区结构示意图
a=软段; b=硬段

由长链聚醚二醇或聚酯二醇与二异氰酸酯反应生成的二氨基甲酸酯相连的链段通常不具备有硬段特性。典型的硬段链段分子长度约为25~150 Å。

2.5.2.3 硬段微区内的相态

根据主要结构硬段的化学性质、长度以及相分离的程度，在硬段分子链（二级结构）斜线方向的平行线间距中形成了若干相邻的三维结构区。这些结构主要是具有次晶性质的结构。除这些参数外，相分离还与硬段的分布宽度^[120]和缔合动力学有关，后者决定于产品的热历程。在极低冷却温度及硬段分子足够长的情况下，甚至可能形成微晶。硬段的长度是决定链方向上最大微晶厚度的关键因素(见图2-10)。

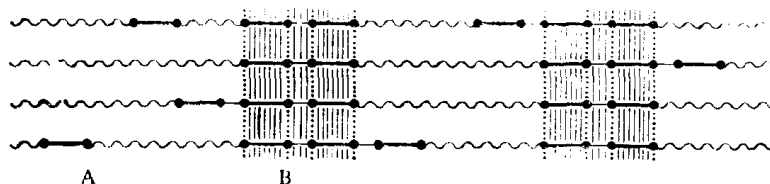


图 2-10 硬段间链内的相互作用

A—氢键；B—硬段间链内相互作用的微区

二级结构取决于硬段之间的相邻相区的相互作用。这种结构的特征主要是表现在相邻氨基甲酸酯基之间存在着氢键。在对称的异氰酸酯中相邻的芳香环之间发生所谓的 π -电子的相互作用，则是这种结构所表现的另一个重要特性。氢键有很强的相互作用，甚至当硬段很短时。现有的聚醚酯弹性体(Hytrel®)虽以其含有的高度对称高熔点芳族齐聚酯作为硬段相，但它不能形成氢键，这就说明不应过高的估价氢键对硬段相互作用的影响，正是在硬段微区内所有相互作用的协同特性决定了其熔点的范围。一般熔点的范围主要受主要结构的支配，形成的其它结构对它也有某种程度的影响^[109,128]。虽然主要结构可能影响一般结构，但它实际上还是受到大量的各种各样的因素如制备条件的控制。最近Blackwell^[122]通过对典型二氨基甲酸酯单个晶体的X-射线分析终于提出了MDI和1,4-丁二醇加成物硬段部分中链的构型的建议(图2-11)。

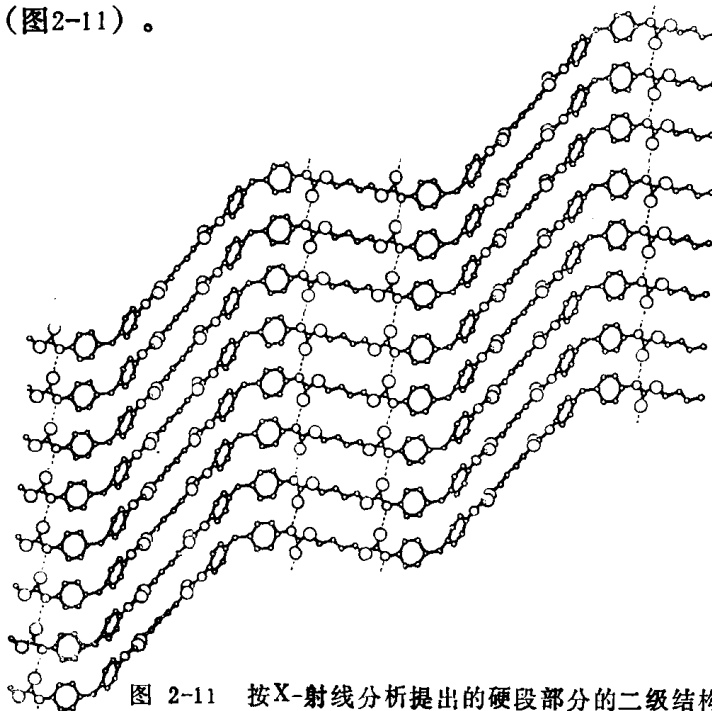


图 2-11 按X-射线分析提出的硬段部分的二级结构图

这样的微区多半是不规整的（这是一种与各种长度的硬段和不完全相分离作用有关的效应）^[108,109]。当引入含有二氨基甲酸酯（使用的二异氰酸酯与硬段的相同）的软段时，链段间的间隙就会增加。所以，为了获得对硬段具有低亲合力的二氨基甲酸酯，最好用一种不对称的二异氰酸酯对软段进行预扩链。

2.5.2.4 硬段微区对热-机械性能的影响

线性嵌段聚氨酯的热-机械性能，实际上不同于那些化学交联的产物。当承受机械力时，硬段微区内结构的方向性及流动性可能发生变化（如，塑性变形、应变诱发软化，Mullins效应，见图2-12），与温度有关。在该过程中，最初的氢键消失，而新的能量更大的氢键产生。结构上发生的变化导致了分子链沿直线方向的排列（图2-13）。这时，张力的分布更加均匀，单键受过应力作用的情况更少，因此，材料抵抗更大应力作用的能力增强。弹性纤维的热整理方法就利用了这一效应，据此人们可以有意识地改变纤维的性能。而且，这种作用还有助于提高抗张强度，伸长率，撕裂强度及变形值。硬段微区的熔融范围决定了线性嵌段聚氨酯尺寸的热稳定性。此材料在熔融温度以上时，为热塑性材料。

一般地讲，聚合物的熔融温度范围与硬段的熔融温度范围有关。当硬段的长度增加时，熔融温度范围也增大^[108]。当应用“混合扩链剂”（即使用两种不同的二元醇）时，可以有意识地降低或增宽熔融温度范围。由此得到的产品的溶解性能也得到了改进。甚至将一种单乙二醇和聚酯二元醇并用也能制成混合扩链剂，无论何时，单体乙二醇在化学结构上总是不同于聚酯中所含有的二元醇。极不整齐排列的硬段微区能降低熔融温度范围，并阻碍软段的运动，这样导致玻璃化温度因向较高温度范围发展而模糊不清。

然而，在略低于熔点温度下退火能消除这种缺陷（图2-14）。每当熔融温度范围高于250℃

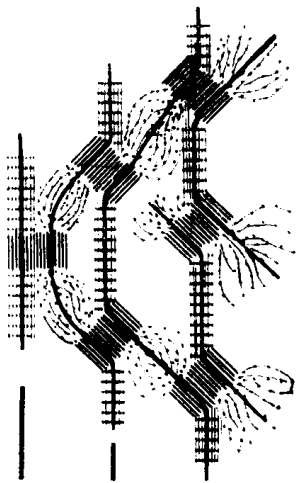


图 2-12 在拉伸时，部分软段在应力作用下伸展；硬段在应力方向上定位

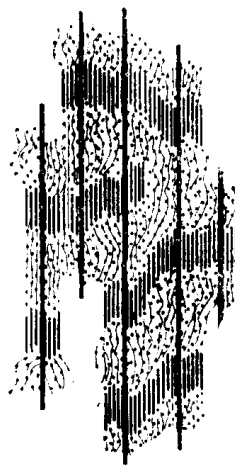


图 2-13 大分子链段应力作用和热整理后重新定位

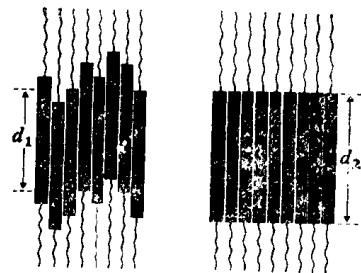


图 2-14 硬段位置模型
左：不整齐的；右：退火后的
 d_1, d_2 = 在链方向的最大结晶的厚度

即高于聚氨酯的分解温度时，即使是全线性聚氨酯也不再呈现出热塑性。当用1,5-萘二异氰酸酯，未支化的对称的二伯二胺，肼或二酰肼制作合成嵌段时，也许属于这种情况。

2.5.2.5 软段基质对热-机械性能的影响

分子链的运动性使这些弹性体具有回弹性，特别是低温挠性，以及在最大应力上的差异。

分子链的运动性在很大程度上取决于软段的化学性质及其链的长度。为了得到良好的弹性特别是抗冲击性能，软段必须是无定形的并有很低的玻璃化温度。为了制备具有典型橡胶弹性的产品需要相对平均分子量在1500和4000之间的即相当于链长在120及300 Å之间的聚合物。但是，弹性体的冻结温度 T_f （玻璃化转变温度的较低端）约比所用多元醇的高20~30℃，而 T^* （玻璃化转变温度的较高端）主要是取决于硬段及软段之间的相分离程度。

含有大量（超过50%）硬段的产品，其软段的运动能力大大地降低，结果使低温挠性变差，不过通过退火可以减轻这种影响。抗张强度，300%定伸模量及撕裂强度实际上是受软段多元醇熔点 T_M 的影响。熔点最好在20和60℃之间。理由有二：聚合物在室温下的结晶倾向受到足够的抑制；某些应力结晶作用已经发生并导致相当程度的密集。增加软段的链长及降低硬段的数量和聚氨酯的高线性（即含少量的长支链）一样都有利于结晶作用。

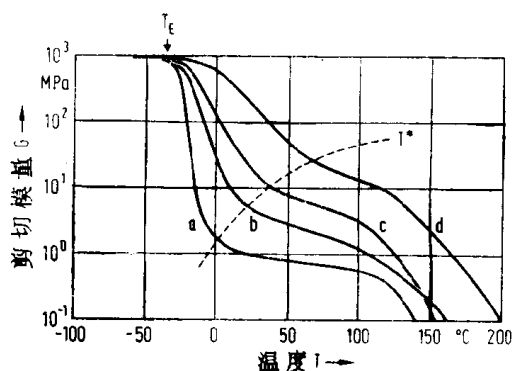


图 2-15 TPU的剪切模量与硬段含量变化的关系
样品的组成与硬段含量变化的关系（使用平均分子量为2000的聚乙二醇-丁二醇-己二醇聚酯）

2.5.2.6 交联聚氨酯

软泡沫和半软泡沫、铸塑弹性体及大多数高反应性体系均属交联聚氨酯类。一般地说，上面的所有陈述同样适合于化学交联的、嵌段聚氨酯。虽然化学交联的聚氨酯不再是热塑性的，但人们观察到硬段微区的熔融还是软化的形式（剪切模量降低）（图2-15）。在剪切模量图中可见其“弹性平坦线”通常延长至较高的温度。冻结温度通常随交联密度的增大而上升，而结晶趋向却降低。在低交联密度时，全然没有观察到 T^* 的移动。

样品的组成与硬段含量变化的关系(使用平均分子量为2000的聚乙二醇-丁二醇-己二醇聚酯)

样 品	摩 尔 比 聚酯:丁二醇:MDI	硬段含量重量	硬段的平均链长计算值
a	1:1.77:2.8	31	5.0
b	1:3.55:2.8	40	8.6
c	1:5.55:6.6	52	12.7
d	1:10.00:11.0	65	21.7

但是，伸长率、变形及压缩变形却随交联密度的增加而降低，抗张强度开始上升，然后再下降。以线型链段为主的聚氨酯在其交联之后，便达到了物理及化学交联的重叠效果。假如加聚反应直接在三官能团或更多官能团的多异氰酸酯或多元醇存在下进行，就将形成早期的主价键网络，并可阻碍物理交联区域（微区）的形成。所以在低化学交联密度时，弹性模量降低。在极苛刻的条件下，完全不会发生相分离。由于链的位置已固定这一事实，即使采取热处理（退火）的办法，也不会使性能获得改善。例如许多软泡就属于这种情况。

2.5.3 离子键聚合物 [65.68.124.125]

聚合电解质含有无数的均布程度不等的离子中心，这些离子中心仅被短链从配极的链段

所分开。换言之，离子键聚合物是嵌段聚合物，其中的离子基团被长链从配极的链段所分开。在相邻分子中的离子基团之间，由于存在库仑引力，在链段内出现上述的交互作用。有水存在时，该离子中心便发生水合作用。这种作用使离子键聚合物能在水中生成稳定的分散体。这种离子键聚合物的超分子结构及其相应的性能在很大程度上取决于在嵌段分子链中离子基团的位置。如果离子中心位于硬段内，它将由于定向效应的影响而有利于微区形态的形成(见图2-16)。

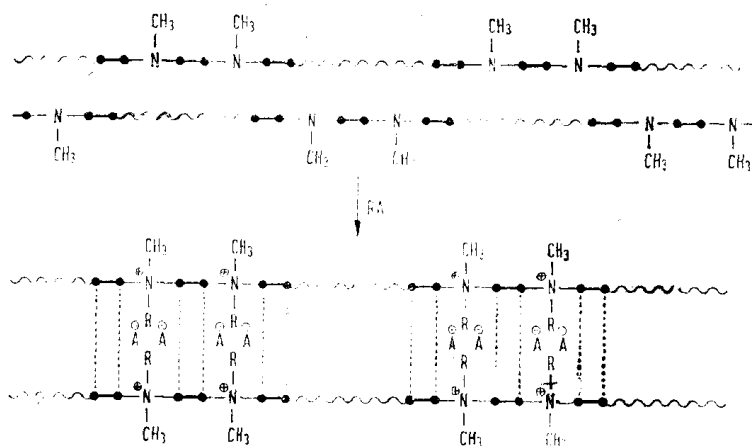


图 2-16 离子中心的定向效应

在硬段中含有碱性氮和有可塑性及低强度的聚氨酯，通过季铵化作用使它转变成高拉伸强度的弹性体。这种现象可以用硬段极性的提高、氢键的形成及熔点的升高以及硬段微区的形成来解释。

水能可逆地消除这类交联过程。具有部分“无机”性质的离子键聚合物，使它与无机填料如玻璃纤维之间存在着特殊的作用(见第9.4)。

参 考 文 献

1. German Patent 728 981 (1937) I. G. Farben.
2. Wurtz, A.: C. R. Hebd. Seances Acad. SCI 27 (1848) 241.
3. Petersen, S.: Justus Liebigs Ann. Chem. 562 (1949) 205.
4. U.S. Patent 2437 867 (1946), 2476 779 (1947) DuPont.
5. Baker, J. W., J. B. Holdsworth: J. Chem. Soc. 148 (1947) 713.
6. Bayer, O.: Angew. Chem. 59 (1947) 257.
7. Wurtz, A.: Justus Liebigs Ann. Chem. 71, (1849) 326.
8. Van Hoogstraten, C. W.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 51 (1932) 414.
9. Dieckmann, W., F. Breest: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39 (1906) 3052.
10. Naegeli, C., A. Tyabji: Helv. Chim. Acta 18 (1935) 142.
11. Naegeli, C., A. Tyabji: Helv. Chim. Acta 17 (1934) 931.
12. Petersen, S. in Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie, Volume VIII, Sauerstoffverb. III 119, Stuttgart, Georg Thieme Verlag 1952.
13. Eisenmann, K.-H., K.-F. Zenner, in Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 4th Edition, Volume 13, 347, Weinheim, New York, Verlag Chemie 1979.
14. Saunders, J. H., K. C. Frisch: Polyurethanes, Chemistry and Technology, New York, Interscience Publ. 1962 and 1963.
15. Shashoua, F. E.: J. Amer. Chem. Soc. 81 (1959) 3156.

16. Hofmann, A. W.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18 (1885) 764.
17. Hofmann, A. W.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4 (1871) 246.
18. Raiford, L. C., H. B. Freyermuth: J. Org. Chem. 8 (1943) 230.
19. Campbell, T. W., K. C. Smeltz: Org. Chem. 28 (1963) 2069.
20. Dyer, E., R. E. Read: J. Org. Chem. 26 (1961) 4677.
21. Neumann, W., P. Fischer: Angew. Chem. 74 (1962) 801.
22. Khorana, H. G.: Chem. Rev. 53 (1953) 145.
23. German Patent 1092007 (1959) Bayer.
24. Eisenmann, K.-H., K. F. Zenner: in [13]. 4th Edition, Vol. 13, 347.
25. U.S. Patent 3352913 (1961) Scholven Chemie AG.
26. Petersen, S.: in [12]. Vol. VIII, 124.
27. German Patent 1768809 (1966) Sinclair Research Inc.
28. Collection of Reports of the SPI/FSK Session, Strassburg, June 1980, 315.
29. S. Osai: Chem. Rev. 72 (1972) 457.
30. German Patent 1205087 (1964) Bayer.
31. Hardy, W. B., R. P. Bennett: Tetrahedron Letters (1967) 961.
32. Belgian Patent 651876 (1866) American Cyanamid Co.
33. Neth. Patent Applic. 6802765 (1968) Olin Mathieson Chem. Corp.
34. British Patent 993704 (1962) ICI.
35. U.S. Patent 3895054 (1972) Atlantic Richfield Co.
36. Chem. Week, 113 (1977) 57.
37. German Patent 2917569 (1979) BASF. German Patent 2943481 (1979) Bayer.
38. German Patent 2238920 (1972) Bayer.
39. Wicks, Z. W.: Progr. Org. Coat. 3 (1975) 73.
40. Jacobs, R. L., J. W. Long: J. Elast. Plast. 11 (1979) 15.
41. Mueller, P. et al.: Angew. Makromol. Chemie 65 (1977) 23.
42. Saunders, J. H., K. J. Frisch: High Polymers Vol. XVI, Part I, 91. Polyurethanes, Chemistry and Technology, Vol. 1 and 2, New York, Interscience Publ. 1962.
43. in [42], 113.
44. Papa, A. J.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11 (1972) 383.
45. Kresta, J. E., K. C. Frisch: J. Cell. Plast. 11 (1975) 68.
46. U.S. Patent 2990379 (1967) Union Carbide Corp.
47. German Patent 1915908 (1969) Bayer.
48. U.S. Patent 3153002 (1959) PPG Ind. Inc.
49. German Patent 2721186 (1977) Bayer.
50. U.S. Patent 3928257 (1974) Olin Corp.
51. German Patent 2164309 (1971) Bayer.
52. German Patent 2654746 (1976) Bayer.
53. J. Cell. Plast. 2 (1966) 84.
54. Rubber Chem. Technol. 45 (1972) 1467.
55. German Patent 2513815 (1975) Bayer.
56. German Patent 2324134 (1973) Bayer.
57. Thiele, L.: Acta Polym. 30 (1979) 323.
58. Blahak, J., W. Meckel, E. Mueller: Angew. Makromol. Chem. 26 (1972) 29.
59. Dieterich, D.: Angew. Makromol. Chem. 76/77 (1979) 79.
60. Oertel, H.: Chemiefasern/Textilindustrie 27/79 (1977) 1090, 28/80 (1978) 44.
61. Kittel, H.: Adhaesion 21 (1977) 162.
62. Dieterich, D., H. Reiff: Angew. Makromol. Chemie 26 (1972) 85, Adv. Urethane Sci. Technology 4 (1976) 112.
63. Dieterich, D., J. N. Rieck: Adhesives Age (1978) No. 2, 24.
64. Dieterich, D.: Adv. Org. Coat. Sci. Tech. Ser. 1 (1979) 55.
65. Dieterich, D.: Angew. Makromol. Chem. 98 (1981) 133; Dieterich, D.: Progr. Org. Coat. 9 (1981) 281.
66. Larsen, M. C., W. J. Maxcy: J. Coated Fabrics 7 (1977) 121.
67. Matsuda, K., et al.: J. Appl. Polym. Sci. 23 (1979) 141.
68. Dieterich, D., W. Keberle, H. Witt: Angew. Chem. 82 (1970) 53, Angew. Chem. Int. Ed. 9 (1970) 40.
69. Guise, G. B.: J. Appl. Polym. Sci. 21 (1977) 3427.
70. Reich, F.: Textilveredlung 13 (1978) 454.
71. German Patent 2556945 (1974) DuPont.
72. German Patent 1282962 (1956), U.S. Patent 3714095 (1966), U.S. Patent 3868350 (1972), Bayer AG.
73. Dhein, R., H. J. Kreuder, H. Rudolph: Farbe Lack 78 (1972) 1060.
74. French Patent 1427085, Wallace & Tiernan.
75. German Patent 2311712 (1973), U.S. Patent 4120518 (1976), Bayer AG.
76. German Patent 2347299 (1973), 2521277 (1975), 2538716 (1975), 2521265 (1975), Bayer AG.
77. U.S. Patent 2726219 (1951) DuPont.

78. *Murch, R., L. Wood*: Adv. Urethane Science and Technol. 5 (1978) 58.
79. U.S. Patent 3928 138 (= German Patent 2 365 854) (1972) Grace.
80. U.S. Patent 3 189 578, 3 267 079, 3 427 272, 3 044 898, 3 242 230, 3 360 494 (1962), Deering Milliken Res. Corp.
81. *Traeubel, H.*: Das Leder 28 (1977) No. 11, 181.
82. U.S. Patent 4 106 897 (1975), 4 106 898 (1975), 4 187 074 (1977), Bayer AG.
83. British Patent 1 069 735 (1963) Bayer AG.
84. U.S. Patent 4 079 028 (1976) Rohm & Haas Co.
85. *Kossmann, H. H.*: Farbe und Lack 84 (1978) 955.
86. German Patent 2 400 490 (1974) Akzo.
87. German Patent 2 457 972 (1974) Akzo.
88. French Patent 2 290 460 (1974) Rhône-Progil.
89. German Patent 2 848 431 (1978) Bayer AG.
90. *Fraenkel, H.*: Rev. Techn. Inst. Cuir. 69 (1977) No. 6/7, 192
91. *Zorn, B.*: Textilpraxis 29 (1974) 1706.
92. German Patent 2 651 059 (1976) Bayer AG.
93. Europ. Pat. 0 007 503 (= German Patent 2 832 315) (1978), Bayer AG.
94. *Nyilas, E.*: J. Biomed. Mat. Res. Sympos. 3 (1972) 129.
95. *Nyilas, E.*: Polym. Prep. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 16 (1975) 681.
96. *Lyman, D. I.*: Int. J. Polym. Mat. 2 (1973) 319.
97. *Lyman, D. I.*: J. Biomed. Mat. Res. 12 (1978) 337.
98. *Chu, C. C., T. E. Fischer*: J. Biomed. Mat. Res. 12 (1978) 347.
99. *Lipatova, T. E.*: J. Polym. Sci. Polym. Symp. 66 (1979) 239.
100. German Patent 2 719 149, 2 741 196, 2 723 604, 2 752 611 (1977) Bayer AG
101. *Wagner, K., M. Dahm*: Angew. Chem. 84 (1972) 1001.
102. German Patent 2 359 609 (1973), U.S. Patent 3 965 051 (1973), U.S. Patent 4 129 696 (1975) Bayer AG, *P. H. Markusch, M. J. Iliopoulos, D. Dieterich*: Adv. Urethane Sci. Technol. 8 (1981) 263.
103. *Klempner, D., K. C. Frisch*: Adv. Urethane Sci. Technol. 3 (1974) 14.
104. *Klempner, D.*: Angew. Chem. 90 (1978) 104.
105. *Meyer, G. C., P. Y. Mehrenberger*: Eur. Polym. J. 13 (1977) 383.
106. *Sperling, L. H.*: J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 12 (1977) 141.
107. *Bonart, R.*: J. Macromol. Sci. B 2 (1968), 115, *Bonart, R., L. Morbitzer*: Colloid. Polym. Sci. 241 (1970) 909.
108. *Hespe, H., et al.*: Colloid. Polym. Sci. 250 (1972) 797.
109. *Goyert, W., H. Hespe*: Kunststoffe 68 (1978) 819.
110. *Seymour, R. W., G. M. Estes, S. L. Cooper*: Macromolecules 3 (1977) 579.
111. *West, I. C., S. L. Cooper*: J. Polym. Sci. Polym. Symp. 60 (1977) 127.
112. *Seibert, G.*: Melliand Textilber. (1972) 124.
113. *Oertel, H.*: Chem. Ztg. 98 (1974) 344.
114. *Becker, R., J. U. Schimpfle*: Plaste Kautsch. 22 (1975) 15.
115. *Dieterich, D., S. Petersen*: Kautsch. Gummi. Kunstst. 27 (1974) 467.
116. *Paik Sung, C. S., N. S. Schneider*: Macromolecules 10 (1977) 452.
117. *Paik Sung, C. S., N. S. Schneider*: J. Mat. Sci. 13 (1978) 1689.
118. *Chang, Y.-I. P., et al.*: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13 (1975) 455.
119. *Wilkes, G. L., I. A. Emerson*: J. Appl. Phys. 47 (1976) 4261.
120. *Bonart, R.*: Angew. Makromol. Chem. 58/59 (1977) 259.
121. *Neumann, G., H. U. Schimpfle, R. Becker*: Plaste Kautsch. 24 (1977) 27.
122. *Blackwell, I., K. H. Gardner*: Polymer 20 (1979) 13.
123. *Minoura, Y., et al.*: Rubber Chem. Technol. 52 (1979) 920.
124. *Lorenz, O., G. Poppel, V. Uerlings*: Kautsch. Gummi Kunstst. 24 (1971) 641.
125. *Lorenz, O., K.-H. Rinmoeller, N. Fonck*: Kautsch. Gummi Kunstst. 33 (1980) 527,

第三章 原 料

3.0 引 言

制造高分子量聚氨酯需要两种至少是双官能团的物质为反应物^[1~10],

1. 具有异氰酸酯基团的化合物 (多异氰酸酯);
2. 具有活泼氢原子的化合物 (聚醚、聚酯等)。

商品多异氰酸酯的种类没有聚醚、聚酯那么多 (见3.2)。这些化合物的化学特性、结构及分子大小,对反应历程、加工性能及聚氨酯成品的性质有着决定性的影响。

在能与多异氰酸酯反应的大量化合物中,羟基化合物是一种重要的商品 (见3.1)。各种各样的多元醇,特别是聚醚多元醇,为大量而广泛的应用提供了可能性。这些基本原料经过改性可以制得第三种原料 (见3.3)。由改性二或多异氰酸酯及改性多元醇制得的中间体,适合于合成具有特殊工艺及特殊物理性能的聚氨酯。这些中间体的应用进一步扩大了聚氨酯化合物的品种范围,具有重要的应用价值。第四种原料是添加剂 (见3.4),它包括了性质很不相同的各种化合物,这些化合物甚至还常被结合到聚合物链中。属于这一类的各种化合物有:催化剂、抑制剂、交联剂、表面活性剂、发泡剂、阻燃剂及防老剂等。

除了前面理论部分叙述过的内容外 (见第2章),下面将对这四种原料及其重要的代表物从化学、物理、生产及运输技术等方面加以讨论。原料进一步加工成高分子最终产品的情况,随有关市场应用而异,将在下列各章论述。原料与环境间的生态关系对各加工工序有极为重要的意义,将在第14章中详细讨论。

上述四种原料的工业卫生学将在第3.5节中阐述。

3.1 多 元 醇

商业上用的多异氰酸酯,不仅需要合适的共反应剂,而且也要求这些反应剂价格合理,容易获得。到目前为止,多元醇,特别是高分子端羟基聚醚和聚酯多元醇几乎能完全满足这些要求^[12,13]。

聚氨酯泡沫体市场的迅速增长约始于1950年,当时几乎全部使用聚酯多元醇。1958年开始,价格低廉、耐水解性能更好的聚醚在聚氨酯商品生产中打下了坚实的基础。与聚酯相比,用它们制得的聚合物具有更均匀的结构。

1979年,有1800吨多元醇用于聚氨酯生产,其中聚醚占90%,而聚酯仅占10%,其它多元醇的数量不到1%。显然,聚醚在当今聚氨酯工业中占主导地位。

聚醚和聚酯本身已是由单体制得的具有较高分子量的物质。它们与多异氰酸酯的反应主要是链增长或与所生成的氨基甲酸酯偶合进行交联。所以严格说来,聚氨酯这一术语只是指聚合反应这一步骤的生成物。尽管如此,聚氨酯一词还是用来表示所有含有氨基甲酸酯基的聚合物,即使分子中氨基甲酸酯基的数量明显少于其它键合基。

与所有的聚合物一样,多元醇不是均一的、有确定成分的化合物,而是由不同聚合度的同系物构成的混合物,其平均分子量是根据对各种大小不同的分子,用统计学平均分布法进行计算的。分布函数的类型,理论上取决于合成反应的链增长动力学(Schulz-Flory分布)^[14,15,19]。

用于制造聚氨酯的多元醇,根据不同的应用,其平均分子量通常在200~10000,因此,这些多元醇大多数不能结晶、蒸馏或升华。尽管它们的分子量较高,但不能被视为高分子化合物,因为高分子化合物一般是指平均分子量大于10000的聚合物。多元醇制造中可以采用不同类型、不同配比的原料、不同的制造条件以及不同的聚合度,由此可特制成各种不同的多羟基组分,以满足各种聚氨酯成品的应用。

已证明聚醚酯或聚酯醚在一定范围内也有特殊的应用价值。聚醚酯系由羧酸或聚酯烷氧化制得,聚酯醚系由聚醚与多官能团羧酸缩聚制得。

多官能团羟基化合物单体,虽然与多元醇一样也能与多异氰酸酯反应生成聚氨酯,但不在本章讨论之列(见第二章)。它们在工业上的重要性主要在于构成某些特殊产品聚合物的骨架,以赋予产品某些确定的物理性能。所以,它们将作为扩链剂或交联剂在3.4节中加以讨论。

为完整起见,必须说明:除了聚醚和聚酯外,其它一些高分子产物,特别是天然物质也可用作异氰酸酯的共反应剂。自然界存在的原料中,只有蓖麻油可以作为商品在聚氨酯工业中获得广泛的应用。

蓖麻油^[1]来源于植物。聚氨酯制造中必须使用酸值低、水分低、颜色淡的蓖麻油。因为它是带有仲羟基的甘油酯,故不能很快地与异氰酸酯反应。它是作为交联剂使用。蓖麻油制得的聚氨酯因具有较长的脂肪酸链,故有较好的水解稳定性,但由于存在不饱和键而易于氧化。蓖麻油主要的应用领域是聚氨酯涂料和粘合剂。

妥尔油,早期曾作为异氰酸酯的一种共反应剂加以论述,是制造硫酸盐纸浆的废料,主要是不饱和脂肪酸和树脂酸的混合物。目前,除了在硬泡生产配方中尚有少量应用外,其它配方中已很少使用。

其它的天然原料(如糖)将在3.1.1中介绍。它们总是先烷氧化成聚醚后,再加工成聚氨酯。

聚硫醚在目前不是重要的原料,它们是由硫甘醇(硫化氢和环氧乙烷制备)本身或与其它二元醇混合物经酸性催化缩聚而制得^[16]。

另一类比较重要的原料是不饱和多元醇。具有端羟基的均聚或共聚丁二烯和ABS聚合物用于聚氨酯弹性体或堵漏剂的制造,不饱和键的存在使之能采用炭黑及其它填料进行增强^[17]。

最近10年内,填充多元醇有了较大的发展,尤其是聚合物多元醇,其中包括许多接枝共聚物。填充多元醇具有含聚合物细微分散体物质的一般特性,分散体与聚醚有一定程度的化学键合^[18~20]。乙烯基改性的聚醚分散体仅次于聚脲分散体(PHD—聚醚),对改善许多聚氨酯产品的性能起很大的作用,它是通过乙烯单体直接在聚醚中游离基聚合而制得的(见3.3.1.1)。

3.1.1 聚 醚

作为商品生产的聚氨酯,其化学性质与组成千差万别,很大程度上是由于原料聚醚及改

氢氧化钾是最常用的碱性催化剂,因为催化剂用量少,故大多数链端基为羟基,仅有少数端基为烷氧基金属盐。在这两种端基之间能发生等质子交换。当离子电荷从一个增长着的链向另一个链转移时,总是优先转移到较短的链上,这就是聚醚之所以具有窄分子量分布的基本原因^[29]。分子量分布宽窄也取决于起始剂和单体的种类,特别是所用的反应条件^[30]。

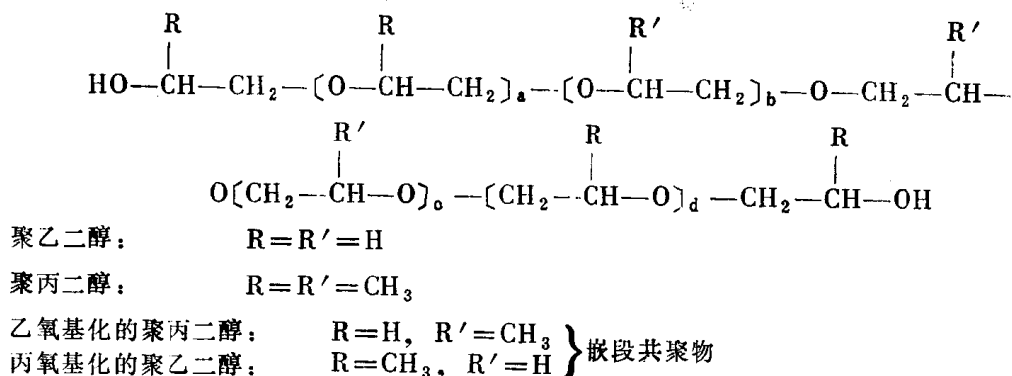
除了碱性催化外,也可用强酸催化^[31]。优先选用的路易斯酸有:三氟化硼、氯化锡或氯化铁与亚硫酸二氯的复合酸。

环氧丙烷阳离子加聚反应得到的聚醚,其端基既有伯羟基又有仲羟基。用碱性催化剂催化时,几乎生成端基都是仲羟基的聚醚。用环氧乙烷聚合时,无论在任何情况下,只能生成端基为伯羟基的聚醚。

酸性催化的缺点是容易增加副反应,可能生成二噁烷及二氧戊环,而且羟基可能被酸性阴离子取代。该聚合反应在0~20℃的低温下进行,工业上酸性催化用于以四氢呋喃制取聚四亚甲基二醇的聚合反应中,聚四亚甲基二醇是一种端基为伯羟基的聚醚^[12,32]。此外,表氯醇及三氯环氧丁烷的聚合反应也是采用酸性催化的。

一般说来,带有伯羟基的环氧化物,其反应活性远强于带有仲羟基的环氧化物。环氧乙烷比环氧丙烷反应速度快。通过将环氧化物连续添加到反应混合物中的方法来调节链长,以达到所需的聚合度,反应通常能按要求终止。

由环氧乙烷或环氧丙烷与起始剂乙二醇和丙二醇制得的聚醚,其结构有如下通式:



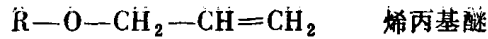
聚合度高达9左右时,聚醚呈类似于石蜡及聚甲醛一样的锯齿状链,随着长链的收缩形成螺旋状的弯曲结构^[33]。

工业上常见的嵌段共聚型聚醚也具有上述普遍的结构,它们是由环氧乙烷连续接枝在聚丙二醇或环氧丙烷连续接枝在聚乙二醇上所生成的。通过在反应混合物中交替加入环氧乙烷或环氧丙烷的方法,可以形成主链中具有交替嵌段结构的聚醚^[34,35]。

除了这种嵌段共聚物外,若在聚合反应前加入环氧化物,也可能产生具有混合嵌段的共聚物,但在这些产物中不可能得到均匀有序分布的亚乙基和亚丙基单元。因为环氧乙烷比环氧丙烷活性更强,故不能得到完全符合统计学分布的结构。当两种亚烷基氧化物的用量大致相同时,链的端基主要是带有仲羟基的亚丙基单元^[36]。

如要求制得的聚氨酯有较好的阻燃性能,可用以无水磷酸或磷酸酰胺为起始剂的聚醚^[37]。用分子链上有三氯环氧丁烷的聚醚,也可制得燃烧性能有所改善的泡沫体^[38]。

为了将聚醚进一步加工成高纯度的聚氨酯,在加聚反应的工艺过程中,必须尽可能减少所有的副反应,其中环氧丙烷转变成烯丙基醇是最不希望出现的反应,因为它将导致反应中混合生成端基为烯键的烯丙基醚基团。



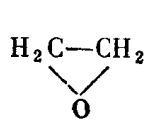
这类端基由于容易过早地发生链终止，会给以后的聚氨酯制造带来不少麻烦。若反应不当，由于氧化丙烯转化为烯丙基醇，可能有高达20%的端基转变为烯基^[39,40]。另一种不希望出现的副产物是羰基化物，是由环氧乙烷和环氧丙烷生成的。

聚醚进一步加工成聚氨酯所必须的纯度，已成为一种专用的工业标准。例如，在美国就强调制定附加的“聚氨酯级”标准。

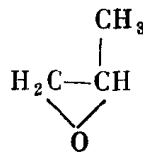
3.1.1.2 聚醚的原料

如上所述，聚醚多元醇的生产必须有下列三种原料：①含氧的环状化物，如环氧化物或四氢呋喃；②含活泼氢的起始剂；③离子型催化剂。

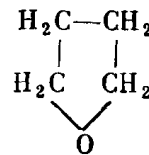
最重要的环氧化物是环氧丙烷和环氧乙烷，它们可以从石油化工厂中大量得到。此外，四氢呋喃在一定程度上具有重要性。



环氧乙烷



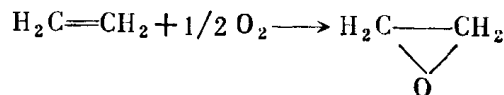
环氧丙烷



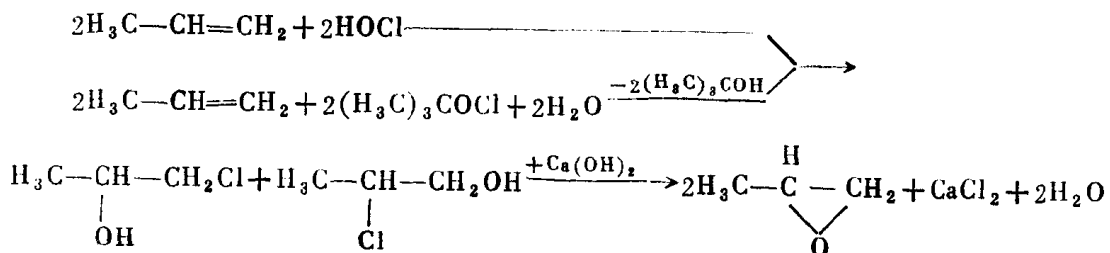
四氢呋喃

至目前为止，其它的环氧化物如亚丁基氧化物，氧化苯乙烯及环亚己基氧化物的应用可能性有限。而三氯环氧丁烷及表氯醇的应用正日益受到关注。

环氧乙烷不仅是聚醚的原料，也是其它许多产品如：乙二醇，一缩乙二醇，乙醇胺及表面活性剂的原料。它是无色的气体，常压下+10.7℃凝聚，反应活性相当高，反应过程强烈放热。故使用环氧乙烷时，必须极其小心，因为它极易挥发、有毒、相当易燃、可瞬间聚合，在高温下突然分解。在工业上，环氧乙烷是用乙烯在银的催化作用下直接气相氧化的方法生产的，反应温度230~270℃，反应压力5~25×10⁵ Pa。最初是采用空气氧化，而现在常用纯氧氧化，这主要是从经济角度考虑的^[41,42]。

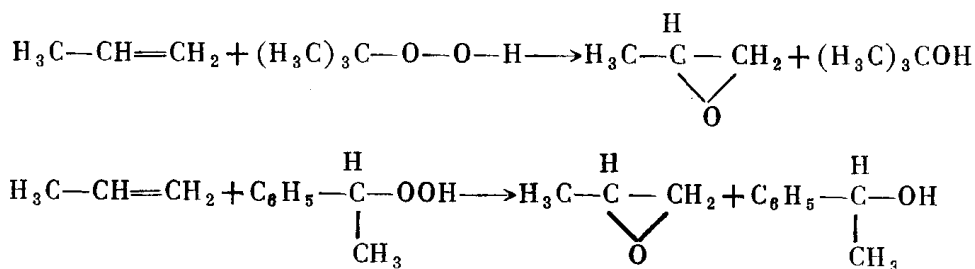


环氧丙烷同样也是生产其它各种有机化合物如：丙二醇，丙二醇醚类或异丙胺等的重要中间体。它是无色的液体，具有醚样的气味（沸点34.2℃），反应活性没有环氧乙烷强。由于环氧丙烷分子的不对称性，酸性催化的结果，使开环后发生异构化反应。环氧丙烷操作中的危险性虽然没有环氧乙烷那么大，但必须采取相同的防护措施，应避免皮肤接触。环氧丙烷的大规模工业生产仍以氯醇法为主，是将丙烯直接与氯气在水中反应制得。根据最近提出的方法，叔丁基次氯酸盐也是合适的原料^[42]。



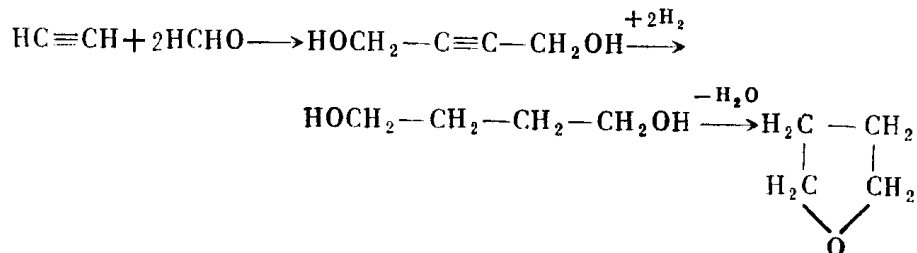
相对说来，用氢过氧化物进行环氧化的方法日趋重要，已占世界环氧丙烷总产量的30%。在这种方法中采用了有机过氧化物，它通过游离基催化的液相反应将其分子中的氧转移到丙

烯上。叔丁基过氧化物及乙基苯过氧化物都是最好的氧化剂，反应后它们转化成叔丁醇及甲基苯甲醇，前者主要用作燃料添加剂以增加燃料的辛烷值，后者经过催化脱水转变为苯乙烯^[43]。

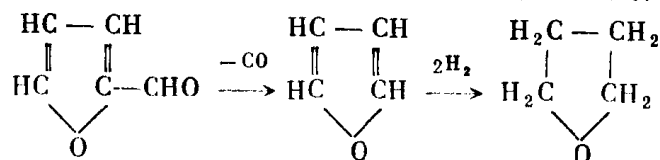


丙烯也可用过酸进行环氧化，但尚未工业化。丙烯直接用空气或氧气氧化制环氧丙烷的方法尚无工业可行性^[42]。

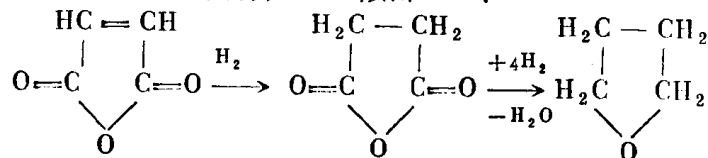
四氢呋喃是一种高阻燃性液体，可与水混溶，一般用作溶剂（沸点65.6℃）。除了能聚合制得聚氧化丁二醇二醇外，也可作为一种优良的溶剂及有价值的有机中间体，有着众多的应用。在欧洲，四氢呋喃主要是通过1,4-丁二醇催化脱水生产，而1,4-丁二醇则是将乙炔与甲醛反应经2-丁炔-1,4-二醇而制得（Reppé合成法）^[44,45]。



在美国，也通过将天然产物糠醛脱羰基，再将生成的呋喃催化、氢化的方法制四氢呋喃^[47]：



目前，自从能顺利地用苯氧化法制备马来酸酐以来，已开发了马来酸酐催化加氢生产四氢呋喃的第三种工艺方法。这一反应的中间体是丁二酸酐^[48]：



只有当环氧化物纯度能达到很高的要求时，才能制得高质量的聚醚，其中尤其是对于羰基，氯和水的含量要求。

所有含有Zerwitinoff活泼氢的有机化合物，均适合作环氧化物聚合反应的起始剂，其用量约为长链聚醚重量的1~5%，约为短链聚醚重量的20~40%。典型的双官能团醇类起始剂有：乙二醇，一缩乙二醇，丙二醇。水也属于这一类，环氧化物先与水反应生成二醇，这种二醇具有起始剂的作用。为得到具有支链的三官能团聚醚，甘油及三羟甲基丙烷是工业上使用的主要起始剂。起始剂的类型影响最终产品的性能，特别是对分子量较低的聚醚。上述两种起始剂虽然都能获得同等质量规格的聚醚，但是支化度较高的加聚产物，是使用齐官能度（oligofunctional）起始剂，如：季戊四醇、山梨醇、甘露醇、烷基葡萄糖甙或蔗糖而制得

的。用胺类作起始剂能制得特别活泼的碱性氨基聚醚^[49]，目前常用的有：脂肪胺（如乙二胺、醇胺（三乙醇胺）、芳胺（如甲苯二胺）等。酚类和多元羧酸也用作起始剂。部分烷氧基化的起始剂常被生产厂作为中间体贮存，以便在加聚反应需要时作为一种低分子量预产物加以使用。

工业上用的加聚反应的催化剂，几乎全部是强碱，用量为总投料量的0.1~1.0%。通常用50%左右的KOH水溶液或固体氢氧化钾与醇起始剂的混合物，偶尔也用氢氧化钠及叔胺。如果用碱的水溶液为催化剂，在脱水阶段的同时生成金属烃氧化物。用有机碱为起始剂时，虽然环氧化物在没有催化剂时亦能先加成到胺上，但必须在催化的条件下才能进行进一步的加聚反应^[49]。如上所述，对于酸性催化聚合反应，路易斯酸是特别合适的催化剂。

加聚反应完成后，用吸附剂（例如合成硅酸镁）或用酸（如：硫酸，磷酸或酒石酸）中和，这些酸生成的盐不溶于聚醚。

生产过程中偶尔也使用溶剂，芳烃化合物是适合这种要求的溶剂。

3.1.1.3 工业生产

全世界都是按基本相同的工艺方法用环氧化物为原料生产聚醚。间歇式装置是最通用的，而连续法生产至今尚很难有任何重要意义。压力容器以碳钢或不锈钢为材料，容量为10~90m³，并配有高效加热和冷却装置，通常还装有一个搅拌器。整个生产过程仅需一个压力容器，但在工业上最好对每步工艺过程分别配备具有最佳设计的不同的专用设备。

环氧化物加聚反应时放出大量的热。在第一步加聚反应设备上，往往装有一个外部热交换器，通过循环反应混合物来增加设备的冷却容量。在没有搅拌器的反应器内，这种方法基本上能强化混合物并除去反应放出的热量。

为了防止使用环氧化物时发生的危险和保证产品具有稳定的质量，反应器还要装备各种工艺过程控制器及测试仪表。

因为聚醚醚键上的碳原子极易氧化，尤其是在碱性介质和较高温度时，故在整个工艺过程中必须充入惰性气体（氮气）加以封闭。

工艺操作过程可分成几个步骤（见图3-1）。第一步中，起始剂与催化剂混合，经蒸馏

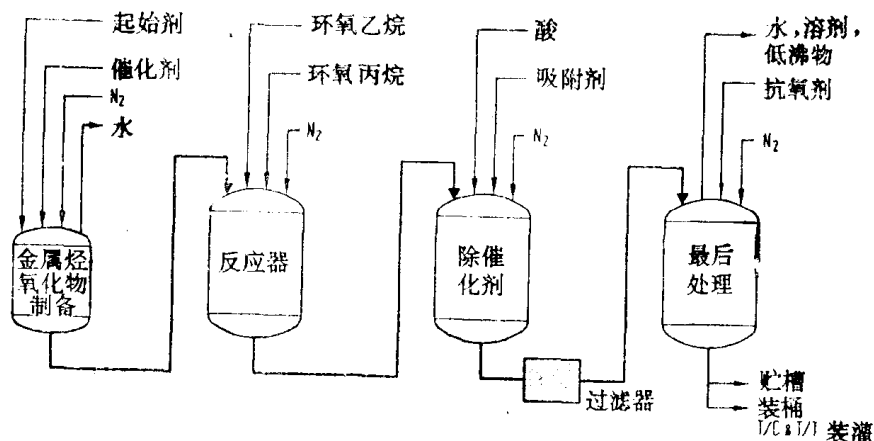


图 3-1 聚醚生产流程

除水，生成金属烃氧化物。接着，在80~150℃及高于大气压(0.1~8×10⁵ Pa)的压力下，根据反应进行的快慢，以一定的速率连续加入液态环氧化物。在达到所需的聚合度后，生成一个后反应相，为了除去催化剂，可加入吸附剂或用酸中和，需采用中和后生成的盐不溶于聚

醚的酸。固体状的盐可用箱式压滤机。预涂层式过滤机滤除，也可先进行脱水然后过滤。

最后，产品在减压下纯化，经过蒸馏除去挥发性副产物及水。当然，如果在反应中使用溶剂的话，还要除去残留的溶剂。这种纯化过程可以在反应器本身的蒸馏装置中进行，也可以在以后的薄膜或降膜蒸发器中进行。

为防止醚键易于发生氧化作用（这种作用在高温下尤为迅速），在最终产品中加入浓度为0.05~0.5%的二叔丁基对甲酚（BHT）之类的抗氧化剂。

3.1.1.4 典型性质

聚氨酯工业用的聚醚，其化学性质主要取决于醚键及—OH基。醚键的存在使聚醚即使在酸或碱存在下，仍具有良好的水解稳定性，只有在高温，极浓的酸存在时，才发生降解^[50]。然而，醚键对氧的作用十分敏感，尤其在高温时。醚键氧化生成过氧化物、酸、醛及酯。如上所述，为了制止这种倾向，应加入聚醚抗氧化剂。如果排除了空气，当温度超过200℃时，还会逐渐发生降解，分裂出醛、二噁烷、二氧戊环等。

羟基具有典型脂肪醇所具有的一切反应，而伯羟基反应速率比仲羟基快三倍^[51]，为了利用这一特性，常在聚亚丙基二醇长链的两端，加上5~20%左右的环氧乙烷，这种经过端基处理的聚醚，端基以伯羟基为主，所以活性增强。在与多异氰酸酯的加聚反应中，以胺为起始剂的碱性聚醚有很高的活性，这是由于氨基在这里起内催化剂的作用，从而加速了反应（特别是短链聚醚）的进行。

聚醚的物理性质可以在生产过程中通过多种途径加以改性制备，以满足各种特殊的要求。如通过选择起始剂的类型及官能团，通过聚合度，环氧丙烷与环氧乙烷比例，分子链的嵌段等各种途径。聚醚的平均分子量可以在200~2000之间变化，相当于从低粘度液体到固体等不同稠度的聚醚。

聚醚具有吸湿性，根据原料的纯度及不同的反应方式，颜色从无色到棕色。密度大致在1.0~1.1kg/m³。50℃时，蒸汽压<10⁴Pa。聚醚的极性和亲水性随氧化乙烯及—OH基含量的增加而增加。而在水中的溶解度则随分子量的增加而降低。各种聚醚通常易溶于芳烃、卤代烃、醇、酮及酯中。聚丙二醇，特别是以氧化乙烯为端基的聚丙二醇，易与水形成凝胶。这类聚醚的水溶性随温度升高而降低，因为分子的亲水性随氢键的物理断裂而降低。

聚醚的闪点（按DIN51755及51758法测试）大于100℃；着火点（按DIN51794法测定）大于300℃。

表3-1摘要列出了一系列聚氨酯用典型聚醚的重要物理和化学性能数据。

表 3-1 典型聚醚性质

聚醚类型 ^①	I	II	III	IV	V	VI
结构	丙二醇 环氧丙烷	三羟甲基丙烷 环氧乙烷 环氧丙烷	三羟甲基丙烷 丙二醇 环氧乙烷	蔗糖 丙二醇 环氧乙烷	胺 环氧乙烷	丙三醇 环氧丙烷
平均分子量	2000 ± 100	4800 ± 300	440 ± 35	860 ± 60	3750 ± 200	3000 ± 200
外观	透明、无色 至浅色低粘度 液体	透明、无色 至浅色低粘度 液体	透明、无色 至浅色低粘度 液体	透明、淡黄 色浅棕色粘性 液体	透明、浅色 低粘度液体	透明、无色 至浅色低粘度 液体
羟值	56 ± 3	35 ± 2	380 ± 25	380 ± 25	60 ± 3	56 ± 3

续表

聚醚类型 ^①	I	II	III	IV	V	VI
羟值含量(%)	1.6~1.8	1.00~1.13	10.7~12.6	10.7~12.3	1.7~1.9	1.6~1.8
酸 值	<0.1	<0.1	<0.5	<0.15	<0.8	<0.1
粘度 25℃(mPa·s)	250~350	750~900	600~700	11000~15000	580~720	450~550
水含量(%)	<0.1	<0.1	<0.15	<0.15	<0.1	<0.1
pH	6.5~8.0	6.5~8.0	6.0~7.5	6.5~8.0	8.6~9.6	6.5~8.0
色度(APHA)	<35	<50	<70	<15(Gardner)	<10(Gardner)	<40
密度 ^{20℃} (g/cm ³)	约1.00	约1.02	约1.03	约1.1	约1.00	约1.01
折光率 n _D ^{20℃}	约1.4502	约1.4552	约1.4590	约1.4685	约1.4526	约1.4535
倾 点 (℃)	-36	-38	-22	-2	-35	-31
闪点℃(DIN51758)	>100	>100	>100	>100	>100	>100
着火温度℃(DIN51794)	370	390	370	410	400	390
平均比热 cal/g/K ^②	0.48	0.47	0.51	0.47	0.54	0.47
导热系数 cal/m/h/K ^③	0.13	0.13	0.15	0.14	0.14	0.12
灰 分 (%)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
不饱和值(mg q/g)	<0.04	<0.06	<0.005	<0.005	<0.04	<0.04
过氧化物含量 (ppm, 以H ₂ O计)	<8	<8	<20	<15	—	<8

① 聚醚类型 I-VI 均系 Bayer AG 商品。

② 1 cal/g/K=4.18×10³ J/(kg·K)。

③ 1 cal/m/h/K=4.18 J/m/h/K。

3.1.1.5 运输、贮存及操作

聚醚多元醇装在不锈钢桶中运输,也可贮存在汽车槽车、铁路槽车、船舶贮运罐等大型容器内运输。所有这些贮器均应用不锈钢制造。根据有关的运输规则,聚醚多元醇未被列为危险运输品。

作为贮存用的容器,可以采用钢、铝及合适的塑料制造。贮存温度不应超过70℃,通常应注意的是聚醚的吸湿性及易氧化性,故建议在贮器中充填氮气。聚醚多元醇不受可燃性液体贮存规则的限制,但应采取适当措施避免其进入地下或地表水,因为聚醚多元醇特别是高分子量聚醚,不易被生物所降解(见第十四章)。

中性聚醚的口腔摄入及与皮肤、眼睛、粘膜接触的毒性可以忽略(见3.5),故使用中不必有个人防护措施。只有氨基聚醚因有碱性,会刺激皮肤和眼睛,故在操作这类聚醚时要戴上安全镜和手套等防护用品。

3.1.1.6 质量与分析

聚醚加工制取极其有用的聚氨酯制品的可能性,取决于制造过程中操作是否仔细以及所采用的聚醚质量是否稳定,尤其是要精确地控制工艺过程以使聚合度和交联度具有高度的重复性。对于那些用一种以上单体制得的聚醚,固定所需的单体比例是十分重要的。当使用的起始剂不止一种时,也同样如此。为了保证产品的纯度和符合规格,对聚醚提出了很高的要

求，有必要制定大量的质量控制规程。因此，如果只有羟值（DIN53240）、粘度（DIN 53015）、酸值（DIN53402）、含水量（DIN51777）色泽（Gardner ASTM D1209、Hazen APHA DIN53404）等方法，通常是不够的，还须进一步测定如pH值、酸、碱值、端基不饱和值、过氧化物和羰基含量、抗氧剂量以及残留溶剂量等特性参数。

从这些数据可以得到聚醚大致性能的资料。例如：端基不饱和值可以显示在缩聚反应中有多少链端基不会与二异氰酸酯发生反应，而仅发生链终止反应。过氧基的含量能提示氧化程度，此值与其它一些影响因素可能是造成发泡过程中焦化的主要原因。羧酸与碱金属盐起催化剂作用，影响发泡工艺。

所有分析均按国际上已标准化的方法测定(参见ASTM D1638-61T)。这些方法常辅之以生产厂自行制定的分析方法以及诸如标准发泡试验等应用性试验。

3.1.1.7 工业化产品

工业化生产和应用的聚醚多元醇的范围难以全面综合，这不仅是由于原料及加工方式有可能存在很多变化，而且也由于聚氨酯工业应用领域及加工技术的日益增长。

聚醚多元醇最重要的应用领域有：①软质泡沫体；②硬质泡沫体；③半硬质泡沫体；④弹性体和涂料。

泡沫体也可能加工成一个整体的结构，即：致密的表皮，泡孔组织逐渐向中心增加（见第七章）的结构。

对各种不同的应用领域，所用的聚醚都有其典型的结构特征。以线性或略带有支链为主，官能度2~3，分子量在1000~8000的聚醚。用于聚氨酯软质泡沫体的生产。这些多元醇与低分子量二元醇混用制取半硬质泡沫体。

硬质泡沫用高度支化的短链聚醚制取，这些聚醚官能度为3~7，分子量在250~1000。硬泡用的聚醚也可用天然原料如蔗糖等为起始剂。聚四亚甲基二醇系由四氢呋喃制得，在其它许多应用中，已证明它们在制取聚氨酯弹性体中有特殊的价值。

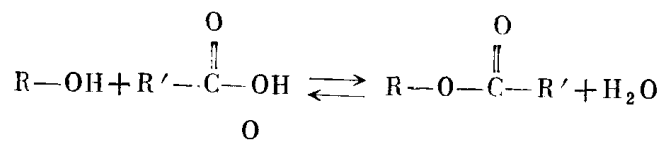
除了基本聚醚外，许多厂商也向市场提供组合聚醚及聚醚系列产品，还有些厂商只专门化生产组合型及聚醚系列产品。这些聚醚含有发泡必要的添加剂，如催化剂、稳定剂、阻燃剂等（见第3.4），这些混合物一般是为特种应用而专门生产的。这种制备方法同样适合于预聚体，即根据特殊要求，将聚醚多元醇与二或多异氰酸酯反应生成比基本聚醚加工性能更好的预反应物。

改性聚醚，例如含有稳定分散性填料的聚醚将在3.3.1介绍。

最重要的商品化聚醚的品种参见第15章汇总表。

3.1.2 聚 酯

一般说来，有机的酯类是由醇或酚与有机酸进行平衡反应生成的化合物。因为在反应的同时生成水，故这种反应称为缩合反应^[52]。



聚酯是主链中含有酯基（ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ ）重复单元的高分子量物质，通常系由多官能团羧酸及羟基化物缩聚制得。此外，还有少数聚酯可用羟基羧酸缩聚，环酯（内酯）开环聚合，多

元羧酸酐与环氧化物加聚，以及酰氯与羟基化物的碱金属盐类反应生产，但用得普遍。也可利用与羟基化合物以及与羧基化合物之间的酯基转移反应制得聚酯。二官能团与多官能团单体可分别制得线型的和支链型的聚酯。

大量不同类型的产品都可用作聚酯的原料，这就是聚酯所以能包括如此众多类型又有完全不同特性高分子量物质的原因。根据最终应用范围，聚酯分成下列几种类型。

1. 分子量大于10000，能热塑加工成模制复合物或纤维的长链线性聚酯。聚碳酸酯以及由内酯制得的聚合物也属于这类热塑性聚酯。

2. 用作聚氨酯中间体的低分子量(分子量远小于10000)聚酯，可用饱和脂肪族或芳族(用得较少)二羧酸与多官能团醇反应制得。由二官能团醇及二、三官能团醇的混合物可分别制得线性或部分支链的聚酯。它们不能成膜，也不适合于生产聚酯纤维。聚碳酸酯及内酯制得的聚合物也属于这类。

3. 低分子量、较高支化度而且主要以芳族二羧酸为基的聚酯称饱和聚酯树脂，它们也可通过与二及多异氰酸酯交联生成聚氨酯(主要是涂料)。

4. 在聚酯树脂中加入不饱和脂肪酸，如一元不饱和脂肪酸，生成一种重要的空气固化的醇酸树脂。它们像饱和聚酯树脂一样，主要用作车辆的涂料。

5. 不饱和聚酯是以多官能团不饱和羧酸为基的产品。共聚反应后，用烯烃单体(如苯乙烯)固化，属于热固性塑料树脂(如铸塑型树脂)。它们也可与纤维增强材料，特别是玻璃纤维(GFR)复合使用。

以下所介绍的仅限于上述第二类聚酯以及第三类中用作聚氨酯原料的那部分聚酯。

3.1.2.1 化学结构

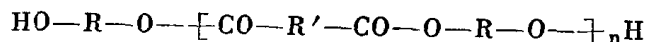
聚酯之所以具有各种不同的结构，是由于它能对原料进行选择，能采用不同比例的羟基和羧基化合物，缩聚及支化程度的不同，并能采用不同的生产条件及工艺过程。目前可供聚氨酯生产用的主要聚酯平均分子量为400~6000，羟值28~300mgKOH/g，酸值<1mgKOH/g，主要由线性及略带支链的聚酯组成。高度支化的聚酯，主要系由芳族和氢化芳族二羧酸制得，主要用于制造车辆用的聚氨酯涂料(DD-涂料)^[53]，有时也可用于模压制品(见第十二章)。

聚氨酯用的聚酯，几乎全部采用直接酯化的工艺进行工业生产，因为脂肪族二羧酸及二元醇、三元醇价格低廉而且来源充足。酯化反应是可逆平衡反应，所以必须通过蒸馏除去缩聚反应中产生的水，使反应向生成聚酯的方向进行。

假如醇类组分过量，仅生成端羟基聚酯。若酸类组分过量，则生成链端基为羧基的聚酯。而后者目前仅有历史上的意义，因为它们与二异氰酸酯反应并不生成聚氨酯，而是在裂解出二氧化碳以后生成酰胺。

制备聚氨酯用的聚酯全部是用醇类过量的聚酯，醇过量越少，即羟基与羧基摩尔比越接近于1:1，缩聚程度越高，但是有一定的限度，因为摩尔比正好为1:1时，得到呈凝胶状态的高分子量反应产物，不溶于所有的溶剂，因而不可能进一步反应。

生产羟基聚酯的原始投料量可根据所需的平均分子量或相应的羟值，按理论计算。这种线性聚酯有下列理想分子式：



理论上，对于n摩尔二羧酸需要n+1摩尔二元醇。实际上，二元醇在缩聚反应除水期间以及由于副反应(生成醚和醛)而有所损失。二元醇的损失量取决于工艺条件及二元醇的

类型，此值应通过实验确定。在聚酯化反应期间，不仅是加入单体使链增长，而且在分子链上除了含有羟基外，还可能有羧端基，所以会彼此发生反应。在酯化反应的同时，链的内部还存在酯基转移反应。因此，聚酯具有相当宽的分子量分布（Schulz-Flory分布）^[29,54]。这一事实可进而解释为：当使用两个以上的组分为原料时，它们将按照统计学的分配方式结合到分子链中，而与它们加入时间的先后无关。

酯化反应可用酸、碱、过渡金属化合物催化。二羧酸是反应组分之一，它本身也起一定的催化作用。实际上，使用催化剂也有问题，因为它们不容易除去，而且大多数对下一步的聚氨酯反应具有不良的影响。

对甲苯磺酸有时也用作促进剂而留在聚酯中，在催化剂用量不大的情况下，它对下一步反应并无影响。但已证明锡、镉、钛、铅及其它某些金属化合物则有特殊的影响，加入量均在ppm范围内，成品聚酯中的固体杂质用热滤法除去。

大量研究证实：即使是极少量的无机杂质，对聚氨酯加工过程均有促进或阻滞作用，而且能引起副反应或影响最终产品的性能^[55,56]。对于纯度要求特别高的聚酯，在原料检验及反应过程中必须倍加小心。

3.1.2.2 聚酯的原料

如上所述，生产聚氨酯所用的聚酯，原则上需要两种多官能团化合物——羟基化合物与羧酸。因为具有伯羟基的二元醇较有价值，故它与环氧乙烷、环氧丙烷的加成物是主要讨论对象，如：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇及二丙二醇等。此外，二伯羟基乙二醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，新戊二醇及1,3-丁二醇亦日趋重要。具有支链的三元醇化合物是：三羟甲基丙烷，三羟甲基乙烷，丙三醇，少数情况下也使用一些长链三羟甲基化合物。

最重要的羧酸是己二酸，系由环己烷氧化裂解制得。苯二甲酸也是一种较有价值的商品，目前它是通过邻二甲苯连续空气氧化成苯酐（PA）的方法制得（过去用萘）^[43]。但是苯酐偶尔用于制备上述聚酯，而且只是作为羧酸组分的一部分，以达到使聚酯改性的目的。间苯二甲酸、对苯二甲酸也起相同的作用，短链脂肪族二羧酸如：草酸、丁二酸、戊二酸不太重要，因为用这些酸制得的聚酯，水解稳定性差。而长链脂肪族二羧酸如：壬二酸，癸二酸及三羧酸等则有价格太贵的不利因素。

作为特殊应用的所谓二聚酸由不饱和的植物脂肪酸二聚化作用制得^[57]。卤代酸如四氯邻苯二甲酸或氯萘酸由顺丁烯二酸酐与六氯环戊二烯（HET酸）加成制得^[58]。由这类酸制得的聚酯可用于制备阻燃聚氨酯。

最近，用钛作催化剂，二元醇、三元醇为起始剂的 ϵ -己内酯或甲基 ϵ -己内酯开环聚合工艺路线，在聚酯工业生产中的地位正在不断增强^[59]。最后，通过二元醇与光气缩聚或碳酸二酯与二元醇进行的酯基转移反应制得的脂肪族聚碳酸酯亦受到重视，它们正在越来越多地用作制造高级聚氨酯弹性体的基本原料（见2.1.3.2）^[60~62]。

3.1.2.3 工业生产

从羟基化合物和羧基化合物制取线性或略带支链聚酯的工业生产方法，主要有以下三种：①真空熔融法^[63]；②载气熔融法^[64]；③共沸蒸馏法^[65]。

上述三种方法的共同目的是尽可能在最短的时间内，温和而完全地除去反应中产生的水，以使反应完全向生成酯的方向进行。

三种工艺中，酯化反应的第一阶段均相同，原料混合物在具有搅拌的反应器中加热，同

时排出空气。这种加热对工艺过程是必要的，可以通过电能、高压蒸汽或传热介质等方式提供热量。在惰性气体介质(N_2 , CO_2)中，约有高达90%的反应生成水，可在125~220℃温度及常压下通过蒸馏塔迅速地蒸馏除去。当酸值达到30左右时，由于混合物中羧酸含量的减少，反应速率很快地下降。酯化反应第二阶段的时间约占总酯化反应时间的80%，因而采取有力的措施加速反应的进行是必要的。上述三种工艺分别通过下列方法达到这一目的。

真空熔融法 对第一阶段中生成的齐聚酯混合物，在170~230℃，压力逐步降到500Pa的条件下，通过抽真空将过量的二元醇及少量的副反应产物（低分子量醚、醛及酮）与反应中残留的水一起蒸出。

载气熔融法 将惰性气体(氮气，二氧化碳)鼓泡通入反应混合物，以除去可蒸馏组分。采用这种工艺，二元醇的损失量高于真空蒸馏法，故在原料投料量中应考虑这部分的损失量。

共沸蒸馏法 该法的基础是使用一种能通过循环返回反应器的共沸夹带剂。为此，使用甲苯或二甲苯之类的惰性溶剂，借助这些溶剂除去混合物中的反应水。若用乙二醇或1,2-丙二醇为二元醇原料时，则不应采用这种方法，因为这两种组分都能与夹带剂形成共沸混合物。本法在常压及较低温度，145~190℃下进行。残留的夹带剂用真空蒸馏法除去。尽管这种方法的反应条件温和，但在工业上不及前面两种方法使用普遍。

不论上述哪一种方法，均需通过测定酸值、羟值及粘度不断地监测反应过程。过去所有聚酯均用间歇法生产，而目前已证实了连续法对于大规模生产的价值。

反应器是一个密闭的装有锚式搅拌器及蒸馏设备的容器。为避免痕量金属对聚酯的污染，设备等结构材料必须对酸性反应介质及蒸馏液具有高度的耐腐蚀性。

工艺排出气中的二元醇及副产物可以用气体净洗器分离除去，而反应冷凝水中的副产物则可容易地用全生物水处理降解。

3.1.2.4 性质

聚酯的化学性质很大程度取决于端羟基，它具有脂肪醇的一切反应，因为它们大多是伯羟基，所以很容易与多异氰酸酯中的—NCO基发生定量反应。

聚酯的酯键显然比聚醚中醚键的水解稳定性差，且由此释放出的酸性基团更起着自催化的作用。聚酯中若存在残留的酯化催化剂，也会加速水解。在热的稀酸和稀碱存在下，会发生皂化反应，直到完全断链变成起始组分。

随着疏水性基增加及酯基含量降低，聚酯的耐水解性增加^[63]。因此，由长链起始组分制得的聚酯比短链起始组分制得的聚酯的水解稳定性好，聚酯链中的酯基因具有亲水效应，故降低了水解稳定性。因为在长期储存中，尤其在高温下，酸值增加的速率加快，故经常加入碳化二亚胺或环氧化物等酸性接受体作为水解稳定剂^[66]（见3.4）。

大多数聚酯或多或少具有吸湿性，所以必须防止大气中水分的侵入（同时也要防止霉菌的侵蚀）。在某些要求严格的应用中，加工前必须在真空加热下完全脱水，真空脱水还能脱去聚酯中的气体，这种处理对于用载气法生产的聚酯尤为必要，特别是二氧化碳能大量地溶解在聚酯中。

聚酯的物理状态和粘度取决于起始原料的类型、官能度以及缩聚程度和交联密度。

己二酸和脂肪族二元醇制得的线性聚酯呈蜡状，但具有晶状结构^[67]。结晶度是决定聚酯型聚氨酯具有良好物理性能尤其是弹性、抗张强度、冲击强度等性能的重要因素之一。另

一方面，结晶性也会带来缺点，如低温时变硬，或者影响伸长率。通过与各种二元醇混合，可以得到更适合应用的呈液态到半固体状态的聚酯。使用具有支链的二元醇，醚基或仲羟基的结合情况与使用三元醇的情况一样，均形成液态聚酯。聚酯的粘度随缩聚程度及支化度的增加而增加。高度支化的聚酯是粘稠的或固态的树脂，尤其当生产中使用芳族二羧酸为原料时。

由于这种固态聚酯是由分子量分布范围很宽的同系聚合物组成，故它们的熔点范围宽达数度。而液态聚酯有相当高的倾点。密度范围在 $1.1\sim 1.5\text{g/cm}^3$ 之间，粘度较高(见表3-2)。

表 3-2 某些典型聚酯的性质

聚酯类型 ^①	I	II	III	IV	V	VI
应用	软泡	半硬泡	硬泡	弹性体	涂料	涂料
结构	己二酸 二乙二醇 少量三羟甲基丙烷	邻苯二甲酸 己二酸 1,2-丙二醇 丙三醇	己二酸 邻苯二甲酸 油酸 三羟甲基丙烷	己二酸 乙二醇	己二酸 二乙二醇	邻苯二甲酸 顺丁烯二酸 三羟甲基丙烷
平均分子量	约 2400	约 1000	约 930	约 2000	约 2750	约 2450
外观	液体，中等粘性，淡色	液体，中等粘性，淡色	液体，粘性黄至棕色	固体，腊状白色	液体，中等粘性，淡色	固体，树脂状，淡色
羟值	57~63	205~221	350~390	52~58	38~45	250~270
羟基含量，%	1.7~1.9	6.2~6.7	10.6~11.8	1.5~1.7	1.1~1.3	7.6~7.9
酸值，最大	1.5	2.8	1.0	1.0	1.0	4.0
粘度，75℃ mPa·s	925~1075	570~750	1300~1550	500~600	700~800	1700(150℃)
水含量，最大%	0.1	0.1	0.15	0.3	0.1	0.1
碘色指数，最大	5	5	15	3(熔融)	5	2
密度，75℃ g/cm ³	约 1.15	约 1.15	约 1.1	约 1.17	约 1.12	约 1.24
折光率， $n_D, 20^\circ\text{C}$	1.4774 ± 0.0003	1.4825 ± 0.0003	1.5070 ± 0.0003	1.4669 ± 0.0003 (50℃)	1.4770 ± 0.0003	—
倾点，℃	-12	-12	7	49~52℃ (软化区)	-9	90~100℃ (软化区)
闪点，℃(DIN51758)	215	210	192	314	212	>250
燃点，℃(DIN51376)	341	—	254	356	297	>200
着火温度，℃(DIN51794)	460	460	420	455	460	>450
平均比热容，cal/g/K ^②	0.44	0.46	0.48	0.44~0.45	0.495	0.37
导热系数 cal/m/h/K ^③	0.16	0.15	0.18	0.20	0.17	0.34

① 聚醚类型 I~IV 均系 Bayer AG 商品。

② $1 \text{ cal/g/K} = 4.18 \times 10^3 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ 。

③ $1 \text{ cal/m/h/K} = 4.18 \text{ J/m/h/K}$ 。

不同的聚酯并非都能相互混溶，而且事实上都不与聚醚相混溶。它们不溶于水，在常用的溶剂如丙酮、醋酸乙酯、甲苯、二甲基甲酰胺中，溶解良好，略溶或不溶于非极性溶剂中。

按DIN51758法测定, 闪点大于200℃; 按DIN51794法测定, 着火温度大于400℃。

表3-2列出了聚氨酯制造中一些常用聚酯的物理性能数据。

3.1.2.5 运输、贮存、操作

液态聚酯装在密闭的桶内或大型可加热的容器内, 固态的聚酯则装在敞口的桶内运输, 它们不属于危险运输品之列。液态聚酯在低温下长期贮存偶尔会出现混浊, 但在80℃左右经短时间加热可以消除这种现象, 产品质量不受影响。

贮运容器的结构材料可用碳钢、铝、不锈钢或合适的塑料。因为聚酯与聚醚不相混溶, 故一般的容器, 只要经过彻底清洗是可以公用的。

聚酯是吸湿性物料, 贮运期间应避免大气中水分的进入。为了减少逆反应, 温度不应超过120℃。产品应贮存在室温下隔绝空气的密封桶内, 或贮存在70~110℃加热保温、充N₂的容器内, 它们不必遵循可燃性液体的贮存规则, 但要采取适当的措施, 防止进入土壤和地表水(见第十四章)。

聚酯多元醇的吸入毒性以及对皮肤、眼睛、粘膜的接触毒性可以忽略, 但长期接触皮肤可能产生轻微的刺激, 操作时最好戴上防护镜和手套(见3.5)。

3.1.2.6 质量及分析

作为聚氨酯原料的聚酯, 必须满足高质量的要求。因此产品各种性能必须标准化, 而且每一种聚酯的质量规格范围要订得较窄^[52]。下列分析可以为聚氨酯反应提供特别重要的数据: 羟值(DIN 53240), 酸值(DIN 53402), 水含量(DIN 53979), 色泽指数, (碘色泽指数, DIN 6162, Hazen APHA DIN 53404)及粘度(DIN 53015), 还有许多工厂采用内部提出的特殊测试方法控制工艺过程和最终产品的质量。对于各种特殊应用的产品, 还必须通过附加的应用试验。在上述各项指标中, 酸值特别重要, 因为它是残留端羧基的量度。端羧基与异氰酸酯反应生成酰胺并放出二氧化碳, 这不仅造成了链的终止, 而且还形成讨厌的气泡。这种酰胺基还能与其它异氰酸酯反应, 生成的基团不是氨基甲酸酯基而是较多的酰脲基。而且聚酯中残留的酸还会对聚氨酯反应的催化作用产生不良的影响, 并降低聚氨酯的水解稳定性。因此, 一般要求酸值<1 mgKOH/g, 甚至还经常要求酸值<0.5mgKOH/g。

同时还应尽可能避免其它的杂质混入, 如金属、酸、碱、脂肪、硅油或其它表面活性剂等。这些痕量的杂质(ppm级), 可能由原料或设备带入聚酯, 在以后的实际操作中不可能除去, 因此对起始原料的纯度和设备的洁净程度有着相当高的要求。

3.1.2.7 工业化产品

虽然聚酯作为聚氨酯原料其重要性不及聚醚, 但仍有大量品种的工业化产品问世。1979年的世界生产能力大致为230000吨/年, 实际消耗量估计不到20%, 有2/3的生产能力集中在欧洲。

聚酯可单独地或者以二元醇、二元胺或氨基醇作扩链剂共同与多异氰酸酯反应制取聚氨酯泡沫体或弹性体, 其它的最终产品有粘合剂、涂料及铸塑材料。

假如希望制得高弹性聚氨酯, 几乎毫无例外地采用线性或略带支链的己二酸聚酯。高支化度聚酯制得的聚氨酯耐化学性好, 热强度高, 硬度高。通常, 将脂肪族二羧酸换成芳族二羧酸也会得到同样的结果。

已商品化的各种聚酯及制造厂列于第十五章。

参 考 文 献

1. *Saunders, H. J., K. C. Frisch*: High Polymers, Vol. 16, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Vol. 1 and 2, New York, Interscience, 1962.
2. *Frisch, K. C., J. H. Saunders* (Publisher): Monographs on Plastics, Vol. 1, Plastic Foams, Vol. 1 and 2, New York, Marcel Dekker, 1972.
3. *Frisch, K. C., S. L. Reegen* (Publisher): Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 1-7, Westport, USA, Technomic, 1971-1979.
4. *Bruins, P. F.* (Publisher): Polymer Engineering and Technology, Polyurethane Technology. New York, Interscience Publ. 1969.
5. *Schiller, A. M.* (Publisher): Soviet Progress in Polyurethanes Series, Synthesis and Physical Chemistry of Urethanes, Vol. 1 and 2, Westport, USA, Technomic, 1973 to 1975.
6. *Eisenmann, K.-H.*: Kunststoffe 62 (1972) 638.
7. *Uhlig, K., J. Kohorst*: Kunststoffe 66 (1976) 616.
8. *Dombrow, B. A.*: Polyurethanes. New York, Reinhold, 1957.
9. *Phillips, L. N., D. B. V. Parker*: Polyurethanes. Chemistry Technology and Properties, London, Iliffe Books, 1964.
10. *Buist, J. M., H. Gudgeon*: Advances in Polyurethane Technology, London, MacLaren and Sons, 1968.
11. *Maassen, D., G. Becker, U. Brocker*: Polyalkylenglykole, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Weinheim, Verlag Chemie, 1980.
12. *Gaylord, N. G.* (Publisher): High Polymers, Vol. 13, Polyethers. New York, Interscience, 1963.
13. *Curme, Jr., G. O., F. Johnston*: Glycols. New York, Reinhold, 1952.
14. *Flory, P. J.*: Chem. Reviews 39 (1946) 136.
15. *Schulz, G. V.*: Z. Physik. Chem. A 182 (1938) 172.
16. *Gaylord, N. G.*: Polyethers, Sect. 3, Polyalkylene Sulfides and other Polythioethers. New York, Interscience, 1962.
17. *Verdol, J. A., D. J. Carrow, P. W. Ryan, K. L. Kunch*: Rubber Age 98 (1966) 57.
18. *Kuryla, W. C., F. E. Crutchfield, L. W. Platt, P. Stamberger*: J. Cell. Plast. 2 (1966) 84.
19. *Kahrs, K.-H., J. W. Zimmermann*: Makromol. Chem. 58 (1962) 75.
20. *Quiring, B., K. Wagner*: Gefropfte Systeme mit funktionellen Gruppen als Lackharze, 11th Congress FATIPEC 1972.
21. *Levene, P. A., A. Walti*: J. Biol. Chem. 75 (1927) 325.
22. *Frisch, K. C., S. L. Reegen* (Publisher): Ring Opening Polymerization. New York, Marcel Dekker, 1969.
23. German Patent 974 371 (1951) Bayer AG.
24. British Patent 731 071 (1951) DuPont.
25. *Schweers, W.*: Verwertung von Ethanol-Lignin. Symposium „Verwertung von nachwachsenden Rohstoffen“, Muenchen, Feb. 16, 1979. Verbindungsstelle Landwirtschaft-Industrie e. V., Essen.
26. *Pizzini, L. C., J. T. Patton, Jr.*, in *A. Burk, N. G. Gaylord, N. M. Bikales* (Publishers): Encyclopedia of Pol. Sci. and Techn., Vol. 6, 145, New York, Interscience, 1967.
27. *Kelley, A. D.* (Publisher): The Stereochemistry of Macromolecules, Vol. 2, New York, Marcel Dekker, 1967.
28. *Saegusa, T., E. Goethals* (Publisher): Ring-opening Polymerization. Washington, Am. Chem. Soc., 1977.
29. *Flory, P. J.*: Principles of Polymer Chemistry. Ithaca NY., Cornell Univ. Press, 1953.
30. *Schoenfeldt, N.*: Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids, p. 30, Stuttgart, Wiss. Verlagsges., 1959.
31. *Plesch, P. H.* (Publisher): The Chemistry of Cationic Polymerization, Oxford, Pergamon Press, 1963.
32. *Meerwein, H. D., D. Delfs, H. Morschel*: Angew. Chem. 72 (1960) 927.
33. *Staudinger, H.*: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, p. 294. Berlin, Springer, 1932.
34. *Fukurawa, J., T. Saegusa*: Polymerization of Aldehydes and Oxides, Polymer Review, Vol. 3, New York, Interscience, 1963.
35. *Vandenberg, E. J.* (Publisher): Polyethers, ACS Symposium, Ser. 6, Washington, Amer. Chem. Soc., 1975.
36. *Lowe, A. J., E. F. Chandley, H. W. Leigh, L. Molinario*: J. Cell. Plast. 1 (1956) 121.
37. German Patent 1 106 489 (1959) Bayer AG.
38. US Patent 3 244 754 (1966) Olin Mathieson.
39. *Pierre, L. E. St., C. C. Price*: J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 3432.
40. *Simons, D. M., J. J. Verbanc*: J. Polym. Sci. 44 (1960) 303.
41. *Voge, H. H., Ch. R. Adams*: Catalytic Oxidation of Olefins, Adv. Catalysis 17 (1967) 151.
42. Petrochem. Handbook, Hydrocarbon Processing, Nov. 1979, 167, 239, Nov. 1975, 102.
43. *Weissermehl, K., H.-J. Arpe*: Ind. Org. Chem., Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 2nd Edition, 251. Weinheim, Verlag Chemie, 1978.

44. *Reppe, W.*, and co-workers: *Liebigs Ann. Chem.* 596 (1955) 1.
45. *Toyo Soda*: *Chem. Eng.* 79/3 (1972) 50.
46. US Patent 3 223 714 (1963) Quaker Oats.
47. US Patent 2 846 449 (1956) DuPont.
48. *Mitsubishi Petrochemicals*: *Ind. Eng. Chem.* 62/4 (1970) 24, *Hydrocarbon Process.* 49/11 (1970) 176.
49. US Patent 2 697 118, 2 674 619 (1954) Wyandotte Chemicals.
50. *Patai, S.* (Publisher): *The Chemistry of the Ether Linkage*. New York, Interscience, 1967.
51. *Rand, L., B. Thir, S. L. Reegen, K. C. Frisch*: *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 1787.
52. *Rohr, J., K. Koenig, H. Koepnik, K.-H. Seemann*: Polyester, in *Ullmanns Encyklopädie der techn. schen Chemie*, 4th Edition, Weinheim, Verlag Chemie, 1980.
53. *Wagner, H., H. F. Sarx*: Lack-Kunstharze, 5th Edition, Muenchen, Carl Hanser Verlag, 1971.
54. *Flory, P. J.*: *Angew. Chem.* 86 (1974) 109.
55. *Parker, R. E., N. S. Isaacs*: *Chem. Rev.* 59 (1959) 737.
56. *Britain, J. W., P. G. Gemeinhardt*: *J. Appl. Polym. Sci.* 4 (1960) 207.
57. *Aylesworth, R. D.*, and co-workers: *Mod. Plast.* 35/9 (1958) 145.
58. *Kresta, J. E., K. C. Frisch*: *J. Cell. Plast.* (1975) 68.
59. US Patents 2 890 208 (1956), 2 933 477/8 (1960), 3 240 730 (1966), 2 990 379 (1967) Union Carbide.
60. US Patent 3 110 686 (1963) Pittsburgh Plate Glass.
61. US Patent 3 312 653 (1967) Goodyear.
62. German Patent 1 915 908 (1969) Bayer AG.
63. *Mueller, E.*, in: *Houben-Weyl* 14/2 (1963) 2.
64. Dutch Patent 6 505 683 (1965) BASF.
65. *Batzer, H.*: *Makromol. Chem.* 7 (1951) 32.
66. *Neumann, W., P. Fischer*: *Angew. Chem.* 74 (1962) 801.
67. *Wilfong, R. E.*: *J. Polym. Sci.* 54 (1961) 385.

3.2 异氰酸酯

如2.1.1及2.1.3.1所述, 聚氨酯化学的关键是—NCO基的高活性。双键所具有的高能量和极性, 使之能发生多种反应^[1~5], 因此异氰酸酯是有机化学工业中用得最多的中间体。

单异氰酸酯虽可用作中间体, 但其重要性远不及多异氰酸酯。因此, 以下所讨论的只是限于具有双或多官能团的异氰酸酯。

二异氰酸酯是分子中具有两个异氰酸酯基的化合物, 多异氰酸酯则是指分子中含有 ≥ 2 个异氰酸酯基的化合物, 分子骨架可以是芳香族、脂肪族或脂环族, 但是在多异氰酸酯加聚过程中, 芳族多异氰酸酯是最重要的一类。两种主要的多异氰酸酯产品是:

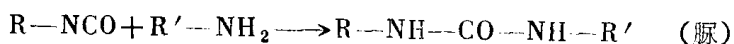
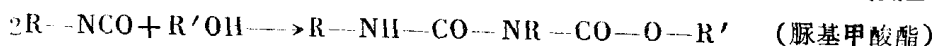
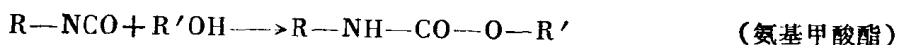
甲苯二异氰酸酯(TDI)大多数用2,4-与2,6-异构比为80:20的混合物, 65:35及纯的2,4-化合物一般较少使用, TDI大多用于聚氨酯软质泡沫体生产。

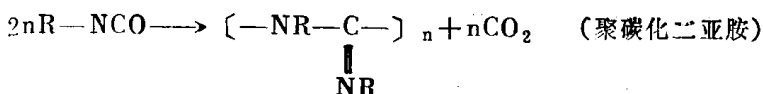
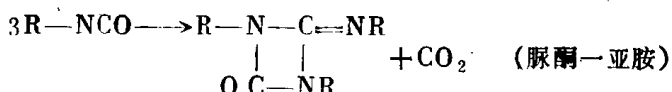
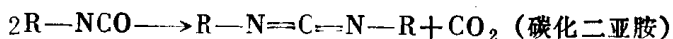
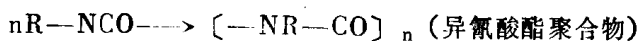
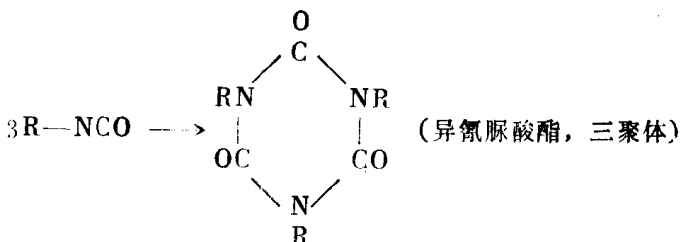
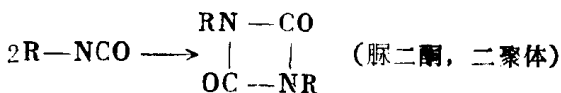
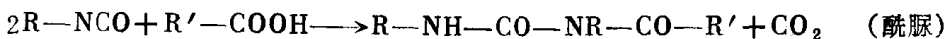
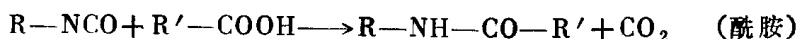
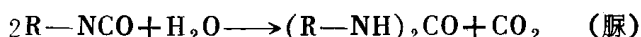
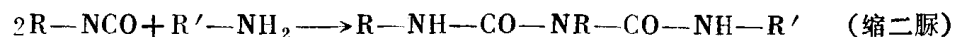
二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 以纯的MDI单体或以长链同系混合物——MDI聚合物(正确的称呼应该是MDI齐聚物而不是MDI聚合物, 见2.1.3.1)的形成使用。MDI除了4,4'-异构体外, 还含有2,4-和2,2'-异构体。聚合MDI含有大量的齐聚物, 都是二环以上的衍生物。这类产品主要用于聚氨酯硬质泡沫体生产。

多异氰酸酯的制造及特性将在以下各章中论述, —NCO端基改性的多异氰酸酯可以由本身反应或与其它化合物反应生成, 将在3.3.2中讨论。

3.2.1 反应特性

异氰酸酯化学基本知识已在2.1中作了介绍, 以下仅简要地列出异氰酸酯生产和应用中的重要化学反应过程:



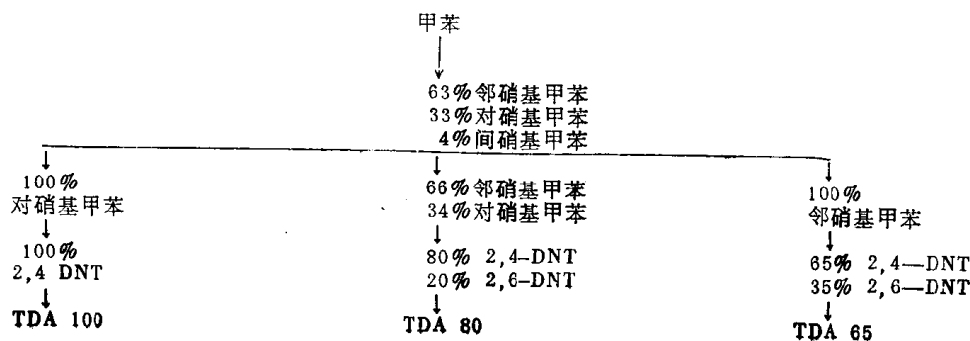


3.2.2 异氰酸酯的原料

多异氰酸酯的工业生产几乎都是通过将相应的胺类光气化反应制得的。其它替代方法的研究已经历了相当长的时间，但至今尚未实现大规模的生产（见3.2.3）

最重要的异氰酸酯——甲苯二异氰酸酯（TDI）的原料是甲苯二胺（TDA），它是由甲苯硝化，然后再氢化而制得^[6]。

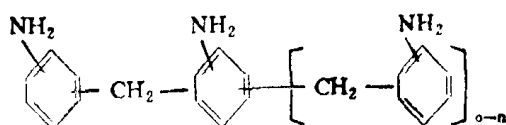
硝化过程的第一阶段，生成邻、间、对硝基甲苯异构体的混合物，异构体的百分含量几乎不受反应条件的影响。在工业生产中，单硝基混合物可以通过多段蒸馏的方法加以分离。如果在第二个硝化阶段全部用对硝基甲苯，则得到100%的2,4-二硝基甲苯（TDI 100的原料）；如果将100%邻硝基甲苯进一步硝化，则得到65%2,4-及35%2,6-二硝基甲苯（TDI 65的原料）；直接将单硝基甲苯混合物（或除去间硝基甲苯异构体后）进一步硝化，则得到最重要的异构比为80:20的2,4-与2,6-二硝基甲苯混合物（TDI 80的原料）^[7]。



二硝基甲苯催化氢化成甲苯二胺的工艺流程与标准芳族合成工艺相同。氢化反应有高度的选择性，因此混合物的异构比与原来的二硝基甲苯混合物没有多大区别。少量的邻氨基化合物可通过蒸馏除去，或者在光气化反应后与TDI残留物一起除去。

第二种重要的多异氰酸——二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）及其同系物的原料是二氨基二苯基甲烷（MDA）异构体及其同系物的混合物，系由甲醛与苯胺缩合反应生成。它们的组成远不如TDA均匀，因为在生产过程中极易形成异构体。工业上，苯胺是以苯为原料经过硝化、氢化而制备的。它是与甲醛进行缩聚的主要原料。

通过这种缩聚反应，生成4,4'-二氨基二苯基甲烷同系物及异构体的混合物。随着缩聚反应的进行，不仅生成二环化合物，还生成各种同系产物，但生成量从三环到多环产物依次递减。二环化合物中，氨基接在4,4'-, 2,4'-位置上，对多环同系物来说，生成异构体的可能性自然要大些。



MDA混合物中同系物及异构体的百分分布能用三种方法很好地加以控制：苯胺与甲醛在缩聚反应中的比例；工艺过程的变化；反应条件的选择。MDA异构体及同系物可以通过蒸馏或结晶的方法进一步富集或分离。有很多系列的MDA产品可进一步加工成MDI产品（与MDA工艺步骤相似，研究了相应异氰酸酯的分离方法。通过分离，结合有关加工工艺，使异氰酸酯基本符合生产的要求^[8]）。

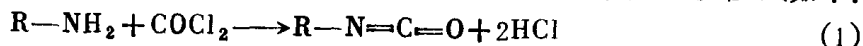
另一些具有工艺价值的异氰酸酯原料有：4,4'-二氨基二环己基甲烷（氢化MDA），六亚甲基四胺（HDA）及1-氨基-3-氨基-3,5,5-三甲基环己烷（IPDA）（见2.1.3.1）。

3.2.3 工业生产

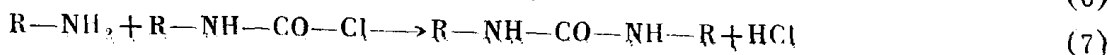
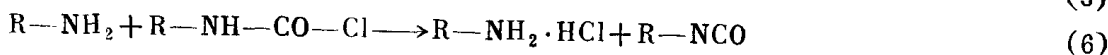
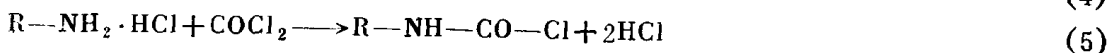
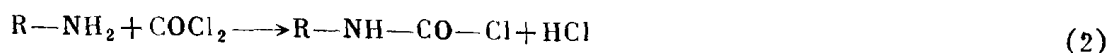
1849年，A. Wurtz通过将氰酸钙与有机硫酸酯进行烷基化反应，首次发现了异氰酸酯的合成方法。1884年，W. Hentschel 发现伯胺光气化会生成异氰酸酯。直到1937年，O. Bayer 及其同事才首次在Leverkusen 发现二异氰酸酯的合成方法及其加工工艺^[9,10]。当时，只是作为科学上的探索，直到第二次世界大战末期，才对多异氰酸酯的商品化意义有深入的了解。此后，大量专利的发表证明了世界各地已对异氰酸酯生产工艺作了大量有效的研究工作。

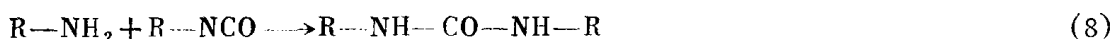
3.2.3.1 化学基础

多异氰酸酯工业制造方法是以相应胺的光气化为基础的^[8~4]，其基本反应式如下：



改变反应条件，明显地影响得率和产品质量。在此复杂的化学工艺过程中，有许多中间反应及副反应，最重要的有：





反应过程可表示如下：第一阶段，胺或胺的盐酸盐用光气酰化生成氨基甲酰氯(2)、(5)。释放出来的氯化氢与游离胺生成胺的盐酸盐(4)。此反应取决于胺的碱性和反应条件，盐的生成使氨基失去碱性，因此它不再与NCO反应。第二阶段（热光气化），氨基甲酰氯裂解放出盐酸(3)而生成所需的异氰酸酯。但是在主反应的同时，氨基甲酰氯尤其在光气过量不足时，能与游离胺反应生成脬与盐酸(7)。脬也可由异氰酸酯与游离胺反应生成(8)，单官能团胺在这种条件下生成对称的双取代脬，二胺和多胺生成相应的聚合物。过量光气存在下，脬裂解成氨基甲酰氯(9)，因为裂解过程缓慢，即使提高温度也不能定量地进行，故应尽可能避免生成脬^[12]。为此，光气过量是有益的。

如3.2.1所示，异氰酸酯基能进一步反应生成缩二脬、碳化二亚胺、二聚体、三聚体。这些化合物与少量光气结合在一起，在蒸馏阶段中被裂解除去。

3.2.3.2 光气化工艺

多异氰酸酯工业生产的最主要方法是将相应的胺溶解于溶剂，在常压或略高压力下进行液相光气化^[5]。光气化反应可以是连续的，也可以是间歇的。反应过程分成两个不同的温度阶段，即冷光气化及热光气化。第一阶段中，胺与光气在低温下发生快速放热反应，并生成氨基甲酰氯及胺的盐酸盐混合物。然后，反应混合物在较高温度下“完全光气化”，直到放出HCl为止。

在冷光气化步骤中，反应组分强烈而迅速的混合，对反应的顺利进行，尤其是对获得最高收率有着决定性的影响。工艺过程的最佳化，与在20~80℃温度下处理固体物料所带来的困难有关，这是大多数研究工作的目标，研究的结果促使了混合喷嘴、轴向混合器、湍流反应器、泵、逆流混合室及其它具有高剪切效应和高湍流混合设备的应用^[4,5]。

惰性有机化合物是有效的溶剂，沸点略低于所制备的异氰酸酯。这样不仅可用蒸馏的方法进行分离，而且也可在光气化的第二阶段中采用最高的反应温度。氯苯和邻二氯苯是最常用的溶剂。

热光气化工艺是通入过量的光气在高达180℃温度下进行的反应。这种反应可以在串联式反应槽、立式或卧式排列的管式反应器或填充塔、反应塔等设备中进行。在这一阶段中，混合搅拌已不再必要，因为放出的大量盐酸气足以使反应物产生涡流。在近代连续工艺中，冷光气化阶段与热光气化阶段设备的能量有明显的区别。这样，反应阶段的高反应速率和反应热就可以有效地加以利用。

图3-2例示了低压液相光气化反应的简单流程图。为使图示简洁起见，略去了工艺细节及类似的平行装置。用这种方法，分别以邻二氯苯和氯苯为溶剂能大量生产TDI和MDI。TDI得率为理论得率的90~96%。

加压法是众所熟知的工艺，并证明适合异氰酸酯的工业生产^[5,13-15]。操作是在 $(3\sim 20) \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力或更高的压力下进行的。该法的优点是反应速率快。反应容量小，但由于采用高压工艺而带来不少的技术问题，这是该法的缺点。

气相光气化法是一种特殊的工艺方法，仅适用于原料胺可以气化但不分解的场合^[6,17]。假如生成的中间产物氨基甲酰氯难以裂解，为得到异氰酸酯必须使用叔胺等酸性接受体。

除了碱式光化法外，也可采用胺的盐酸盐光气化法。本法的优点是胺与盐酸先形成固体，缺点是要增加工艺步骤，延长反应时间^[18]。

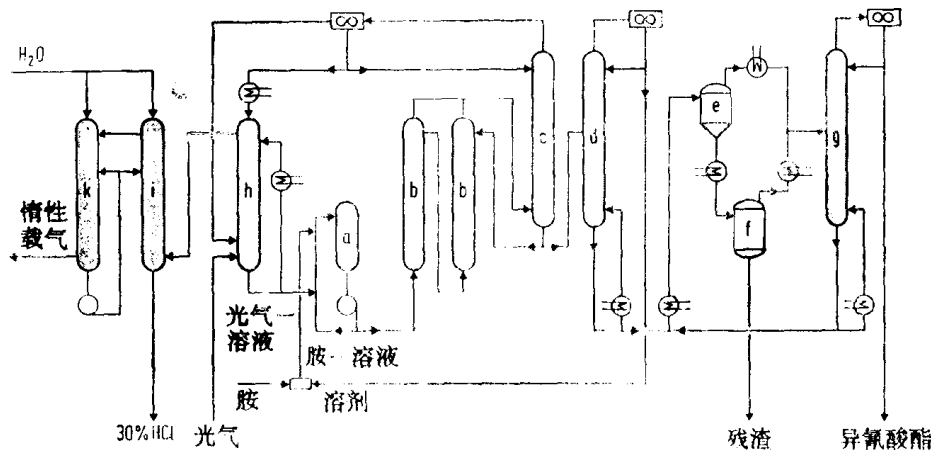
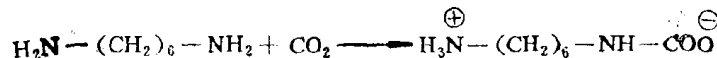


图 3-2 低压光气化

- a—冷光气化反应器； b—热光气化反应器；
 c—清洗塔； d—溶剂蒸馏塔；
 e—预急骤蒸发器； f—蒸发器；
 g—异氰酸酯蒸馏塔； h—光气去除塔；
 i—HCl吸收塔； k—光气分解器

氨基甲酸盐光气化法与胺的盐酸盐法类似，它是通过加入 CO_2 生成的。1,6-六亚甲基二异氰酸酯的制造过程就是其中一例^[5]：



通过内分子盐生成的氨基甲酸盐沉淀，呈极细的颗粒状，随着温度的增加，它比相应的盐酸容易离解，该法不常使用。对于强碱性脂肪族二胺光气化反应来说，碳酸盐法比直接光气化法的收率高，而反应时间则比盐酸光气化法短^[19,20]。

3.2.3.3 产品处理

碱和碱式盐的液相光气化过程需要采取循环方式并回收大量溶剂。加工这种光气化粗制液的成本较高，首先是要用不同方法，如提高温度等除去混合物中过量的光气，然后用多级蒸馏分离出溶剂和多异氰酸酯。异氰酸酯也可用萃取、结晶或升华等方式回收。

假如高分子量副产物对加工制品不致于引起麻烦的话，该原料经过浓缩，除去溶剂后就可以直接加工成聚氨酯。异氰酸酯一般通过多级蒸馏加以纯化。MDI制备中同时有单体和齐聚物生成，生成的比例取决于所用胺的组成^[8]。一般常用降膜蒸发器将许多单体从粗MDI中分离出来，以得到所需的MDI聚合物组分^[21,22]。MDI单体还必须进一步通过蒸馏除去副产物，加工成纯的4,4'-MDI。此法对于由不含齐聚物的MDA制得的光气化产物也同样适用。

过量的光气与氯化氢一起在热光气化过程中逸出，可以通过分馏冷凝再在常压或高压下用冷溶剂洗涤而回收。残留的气体中主要含有氯化氢，在分离掉少量的光气，溶剂及惰性气体后，可作为氯化物回收^[24]，用于氯乙烯的氧氯化工艺^[25]或者制造盐酸^[26,5]。残留在气体中的微量光气用水或碱液吸收，或通过燃烧加以分解^[4,27]。

3.2.3.4 特殊制造工艺

除了上述伯胺或碱盐光气化反应外，还有一些其它生产异氰酯的方法，但直到目前为

止, 这些方法的工艺价值有限^[4, 5, 11], 主要有以下方法 (见2.1.3.1): 氨基甲酸酯与脲的热裂解^[28]; 用一氧化碳还原硝基化物^[29~34]; 烃基氯化物与碱性氰酸盐反应^[29, 35]; 二芳基碳酸酯与胺或脲反应^[36]; 羧酸衍生物的分解或裂解^[37]。

3.2.4 特 性

异氰酸酯因有极高的反应活性, 故尚未发现在自然界中存在。最重要的多异氰酸酯商品在纯净状态时大多是无色可蒸馏的液体 (它们的化学性质见3.2.1), 分子量较高的异氰酸酯, 通常在室温下为固体。

表3-3列出了一些多异氰酸酯已考证的物理特性, 它们的粘度均较低, 20℃时大多小于20mPa·s。固体异氰酸酯在略高于它的熔点温度时, 也都具有较低的粘度。MDI单体及MDI聚合物的蒸气压明显低于TDI。异氰酸酯的其它物理和化学性质数据大部分可从参考文献 [1~4, 7, 38~44] 中查找。

表 3-3 多异氰酸酯物理性质

名 称	分子式	分子量	熔点 (℃)	沸点 ^① (℃/Torr)	密度 (g/cm ³)
2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)	C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	174.2	21.8	121/10	1.2178/20°
2,6-甲苯二异氰酸酯 (TDI)	C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	174.2	8.5 18.2	120/10	1.2271/20°
甲苯二异氰酸酯混合物 2,4:2,6=65:35(TDI65)	C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	174.2	5.0	121/10	1.222/20°
甲苯二异氰酸酯混合物 2,4:2,6=80:20(TDI80)	C ₉ H ₈ O ₂ N ₂	174.2	13.6	121/10	1.221/20°
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	250.3	39.5	208/10	1.183/50°
2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	250.3	34.5	154/1.3	1.192/40°
2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂	250.3	46.5	145/1.3	1.188/50°
1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)	C ₈ H ₁₂ O ₂ N ₂	168.2	-67	127/10	1.047/20°
1-异氰酸基-3-异氰酸酯次甲基-3,5,5-三甲 基环己烷 (IPDI)	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ N ₂	222.3	-60	158/10	1.0615/20°
1,5-萘二异氰酸酯 (NDI)	C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₂	210.2	127	183/10	1.450/20°
1,4-环己烷二异氰酸酯 (PDI)	C ₈ H ₄ O ₂ N ₂	160.1	96	110~112/12	1.4407/20°
三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯	C ₂₂ H ₁₃ O ₃ N ₃	367.4	96	—	—
三-(4-苯基异氰酸酯) 硫代磷酸酯	C ₂₁ H ₁₂ O ₆ N ₃ SP	465.4	84~86 流点81.2	—	—

① 1 Torr=133.3224Pa.

最重要的商品多异氰酸酯是:

甲苯二异氰酸酯 (TDI) 上面已多次提到, 这是一种最重要的商品化二异氰酸酯。大多采用2,4-与2,6-异构比为80:20或65:35的混合物, 很少采用纯2,4-异构体。这些产品制造成本低并具有高度活性。TDI是制取聚氨酯软质泡沫塑料的标准二异氰酸酯。

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 纯MDI是白至黄色的结晶体, 反应活性比TDI小, 适用于制造PUR弹性体, 粗MDI单体含有4,4'-MDI及2,4'-MDI。MDI聚合物是深色液体, 粘度大小取决于多环齐聚物的含量, 在室温下可高达数千mPa·s。它主要用于生产硬质泡沫塑料, 但也可作为翻砂铸件、废纸板粘结剂及其它材料的胶合剂。

1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 其反应速度比芳族二异氰酸酯慢, 但用它制得的产品, 耐光、耐温、耐皂化性能极好, 可直接或经过改性后用于油漆、纤维和涂料。

1-异氰酸基-3-异氰酸次甲基-3,5,5-三甲基环己烷 (IPDI, 异佛尔酮二异氰酸酯) 是一种比较新的环脂族二异氰酸酯。与HDI一样, 可以制得不褪色的聚氨酯, 但以蒸气压低和具有不同活性的—NCO基而显示其特色。主要用于油漆, 涂料及其它弹性体。

4,4'-二异氰酸基-二环己基甲烷 (氢化MDI) 由于能制得耐光、耐气候变化的聚氨酯, 在市场上已取得重要地位, 主要用于油漆部门。

1,5-二异氰酸基-萘 (NDI、1,5-萘二异氰酸酯) 是一种极其活泼的化合物, 几乎是制造高质量聚氨酯弹性体的专用原料。

1,4-二异氰酸基-苯 (1,4-亚苯基二异氰酸酯) 是一种高活性二异氰酸酯, 与它的1,3-异构体一样, 在商业上没有意义。

4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯 以深色液体状态在市场上出售, 用于橡胶-金属的粘结, 以及与羟基聚氨酯混合制造不同类型的胶粘剂。

三-(4-异氰酸苯基)-硫代磷酸酯 是颜色相当浅的液体, 用途与前者相同。

此外, 三或多异氰酸酯是由基本异氰酸酯与多官能团羟基化物反应制得。它将与嵌段异氰酸酯及异氰酸酯预聚体一起在3.3.2中加以讨论。

3.2.5 运输、贮存及操作

异氰酸酯在国际运输规范中被列为危险品, 并根据其对人的作用, 将其归类于危害性物料。分类的基础是根据动物试验测得的毒理试验数据并结合异氰酸酯实际使用中的经验。表3-4及表3-5分别示出了最重要的多异氰酸酯单体的毒理试验数据及运输、操作中的毒害分类。

表 3-4 重要的异氰酸酯毒理试验数据

多异氰酸酯	LD ₅₀ 经口服 (mg/kg 大鼠)	LD ₅₀ 经皮肤 (mg/kg 大鼠)	LD ₅₀ 吸入 (mg/kg 大鼠)	饱和蒸汽浓度 20℃ (mg/m ³)
TDI	5,800 (1)	n.o. ^① (1)	110(气溶胶,4小时)(1)	14.2
MDI ^③	>15,000 (2)	n.o. (3)	370(气溶胶,4小时)(4)	0.8
HDI	913 (5)	>525(4小时) (5)	150(气溶胶,4小时)(5)	47.7
IPDI	4,750 (6)	约1,000(4小时)(6)	123(气溶胶,4小时)(6)	3.1
HMDI	>11,000 (7)	n.d. ^②	n.d.	3.5
NDI	>15,000 (2)	n.o. (2)	n.d.	0.16(50℃)

① n.o.=未观察。

② n.d.=未测定。

③ 以MDI为基的异氰酸酯, 由于所用的工艺, 常含有苯基异氰酸酯, 在作吸入试验时, 将大白鼠在40℃含苯基异氰酸酯的某典型混合物的饱和蒸汽中暴露1小时, 未发现苯基异氰酸酯有任何特殊影响, 该混合物是含18%CO和50%(W)游离4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的MDI预聚体, 其中苯基异氰酸酯的含量最高达0.005%。

(1) Kimmerle, G., 1970, Bayer AG, 未发表;

(2) Steinhoff, D., 1972, Bayer AG, 未发表;

(3) Mihail, F.K., 1976 Bayer AD, 未发表;

(4) Bunge, W. et al., Schriftenreihe Zbl. f. Arbeitsmedizin, Arbeitsschutz and Prophylaxe, Bd.4(1976);

(5) Kimmerle, G., 1970, Bayer AG, 未发表;

(6) Kimmerle, G., 1968, Bayer AG, 未发表;

(7) Dupont, Hylene[®] W Bulletin, 1973.

表 3-5 重要的异氰酸酯单体危险性等级

多异氰酸酯	危险品的运输等级 ^①			危险品的操作等级 (EEC“危险品”标志)
	UN No.	级 别	类 别	
TDI	2078	6.1	II	有 毒
MDI	2489	9	III	有害健康
HDI	2281	6.1	II	有 毒
IPDI	2290	6.1	II	有 毒
HMDI	2206	6.1	II	有 毒
NDI	2207	9	III	有害健康

① 欧洲经济共同体采用的等级。

各种异氰酸酯都是装在铁路槽车、汽车槽车、船舶槽车、各种容器和圆桶内运送。运输过程中必须遵守国际上规定的包装细则及各国政府控制的各种条例。

如上所述，异氰酸酯能与多种化合物作用，所以必须避免与这些化合物接触。又因为异氰酸酯本身也会相互反应，故应避免受催化性物质（如金属化合物）的污染。

异氰酸酯会与水反应放出CO₂，从而在密封容器中产生有危险性的压力，故在贮运中应十分小心，避免有痕量水分。聚脲的存在使异氰酸酯发生混浊甚至产生固体沉淀，会影响加工设备的正常运行甚至造成堵塞。

异氰酸酯通常贮存在钢制贮槽中并在钢制设备中进行工艺操作。若长期贮存，则建议采用涂有钢或不锈钢的容器。为避免空气中水分的侵入，在容器内充入干燥的空气或干燥的氮气是必要的。在充满TDI的贮槽中，采用蒸汽回流管防止TDI外溢是近代标准的贮存技术。

异氰酸酯的稳定性基本上取决于它的纯度，但即使是十分纯的异氰酸酯，贮存过程中也不是绝对稳定的，例如：4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，即使在室温下也会逐渐二聚化，使熔融产物引起浊度。利用加热到高温并迅速冷却的方法，产品可基本回复到原始状态。为了抑制异氰酸酯的二聚化作用，应尽量在低温贮存。以液体状态贮存时，温度应略高于其熔点。低温贮存可能使含有多种异构体的异氰酸酯或混合异氰酸酯产生部分结晶。因为活性发生变化，在析出的部分可能出现不同特性，最好通过重新熔融的办法提高其均匀性。

通过添加能阻滞异氰酸酯反应活性的酸性添加剂能提高其贮存稳定性。光气化过程中残留的少量水解氯主要是氨基甲酰氯，起稳定剂的作用，但大量的水解氯会阻滞聚氨酯反应，应尽可能避免。

因为异氰酸酯对人体有危害，使用中要特别小心。实际上操作过程中产生的危害主要是由原始蒸汽引起，其程度取决于操作过程中异氰酸酯的蒸汽压。生产过程中要采用合适的工艺条件和个人防护措施以防止吸入蒸汽、气溶胶、尘埃并避免与皮肤和粘膜接触(见10.1)。

3.2.6 质量与分析

制造聚氨酯时，所用的异氰酸酯的质量要高度均匀，一般产品通过蒸馏、结晶、升华等手段均可满足这一要求，但粗TDI或MDI聚合物之类则是例外，可不必蒸馏直接按粗品的形式应用。

除了一般的物质常数如：密度、熔点、沸点、折光率、燃点等特性和技术规格需加控制

外,还必须提供一些特殊的质量特性信息。美国材料试验学会 (ASTM) 已制定了异氰酸酯产品规格及合适的分析方法指南。采用两种控制方法: 特种TDI用ASTM D1786-73标准 (甲苯二异氰酸酯); 通用异氰酸酯用ASTM D1638-74标准 (聚氨酯泡沫体用异氰酸酯); 其它的分析方法见文献〔38〕。异氰酸酯的主要质量指标是NCO含量。它是通过与仲脂肪胺,最好是正-二丁胺,在氯苯中反应测定。反应生成溶解性极好的三取代脲,过量的胺在加入甲醇后,以溴酚蓝为指示剂,用标准盐酸水溶液反滴定。水解氯也会与胺反应,应加以扣除,测定结果以NCO%表示。

水解氯的值原则上是表示有多少HCl以氨基甲酰氯形式结合在异氰酸酯中。总氯量表示是否有痕量溶剂及氯化副产物存在。蒸馏过的多异氰酸酯最大总氯量为0.1%,最大水解氯为0.01%,只有MDI聚合物是例外,水解氯的最大允许值可以略高些。

异构体混合物如: TDI80/20的异构比用气相色谱、红外光谱或凝固点法测定。未蒸馏的多异氰酸酯如: MDI聚合物,还要求测定Fe的含量,因为Fe对异氰酸酯反应有较高的催化效应。

液体多异氰酸酯,如MDI齐聚物和异氰酸酯溶液的一个重要的测量指标是粘度。色值也是指标之一。此外,异氰酸酯生产中,还建立了附加的应用试验,它能提供有关产品加工性能的信息。

3.2.7 工业化产品

许多公司向市场提供了各种多异氰酸酯,第15章列出了这些公司的名称及其产品牌号。

1980年,多异氰酸酯的世界生产能力为160万吨。1979年,多异氰酸酯世界需求量是140万吨,其中TDI约70万吨,MDI约55万吨。

85%的TDI产品用于生产软质聚氨酯泡沫体,而60%多的MDI几乎都是以聚合物的形式提供,应用于硬质聚氨酯泡沫体的生产。

参 考 文 献

1. Gmitter, G. T., H. J. Fabris, E. M. Maxey, in K. C. Frisch and J. H. Saunders (Publishers): Plastic Foams, Vol. 1, 109. New York, Marcel Dekker, 1972.
2. Saunders, H. J., K. C. Frisch: Polyurethanes, Chemistry and Technology, Vol. 1 and 2, New York, Interscience, 1962 (High Polymers, Vol. 16).
3. Bruins, P. F.: Polyurethane Technology, New York, Interscience, 1969 (Polymer Engineering and Technology).
4. Eisenmann, K.-H., K.-F. Zenner: Isocyanate, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 13, 347. Weinheim, Verlag Chemie, 1977.
5. Liebsch, D.: Umsetzung zu Isocyanaten, in: Winnacker und Küchler, Chemische Technologie, 4th Edition, München, C. Hanser, 1981.
6. Weissermel, K., H.-J. Arpe: Industrielle Organische Chemie, 2nd Edition, 354. Weinheim, Verlag Chemie, 1978.
7. Chadwick, D. H., E. E. Hardy, in: Kirk-Othmer (Publisher): Encyclopedia of Chem. Technology, 2nd Edition, Vol. 12, 45. New York, Interscience, 1967.
8. Twitchett, H. J.: Chem. Soc. Rev. 3 (2) (1974) 209.
9. Bayer, O.: Angew. Chem. 59 (1947) 257.
10. Siefken, W.: Ann. 562 (1949) 75.
11. Houben-Weyl, 4th Edition, Vol. 8, Stuttgart, G. Thieme Verlag, 1952.
12. German Patent 1 081 451 (1958) Bayer AG.
13. Ulrich, H., et al.: Angew. Chem. 79 (1967) 651.
14. German Patent 2 005 309 (1970) BASF Wyandotte Corp.
15. German Patent 2 404 773 (1974) BASF.

16. US Patent 2480089 (1948) Monsanto.
17. British Patent 1165831 (1967) ICI.
18. German Patents 2404773, 2404774 (1974) BASF.
19. German Patent 947471 (1953) Bayer AG.
20. German Patent 1202785 (1964) Scholven Chemie.
21. US Patent 3471543 (1965) Upjohn Co.
22. German Patent 1923214 (1969) Bayer AG.
23. German Patent 2238920 (1972) Bayer AG.
24. US Patent 3515732 (1965) Lummus Comp.
25. *Schreiner, W. C., et al.*: Hydrocarbon Process, 1974, 151.
26. *Fayer, S.*: Hydrocarbon Process, 1974, 147.
27. *Hess, K., R. Roikamp*: Chem. Ing. Tech. 45 (1973) 873.
28. US Patent 2409712 (1944) DuPont.
29. *Ozaki, S.*: Chem. Rev. 72 (1972) 457.
30. *Hardy, W. B., R. P. Bennett*: Tetrahedron Letters 11 (1967) 961.
31. *Steri, E. W., M. L. Spector*: Org. Chem. 31 (1966) 596.
32. Belgian Patent 651376 (1966) American Cyanamid.
33. German Patent 1944747 (1968) Olin.
34. US Patent 3895054 (1972) Atlantic Richfield.
35. German Patent 1205087 (1964) Bayer AG.
36. German Patent 1154090 (1961) Bayer AG.
37. German Patent 2245611 (1972) General Mills Chem.
38. *David, D. J., M. P. Staley*: Polyurethanes, Sect. II: Analytical Chemistry of Polyurethanes, New York, Wiley-Interscience, 1969.
39. *Frisch, K. C., L. P. Ramao*: J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. C5 (1970) 103.
40. *Frisch, K. C., S. L. Reegen* (Publisher): Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 1 to 7, Westport Conn., Technomic, 1971 to 80.
41. *Schiller, A. M.* (Publisher): Synthesis and Physical Chemistry of Urethanes, Vol. 1-2, Westport Conn., Technomic 1973 to 75.
42. *Farkas, A., G. A. Mills*: Catalytic Effects in Isocyanate Reactions, Advances in Catalysis, Vol. 13, New York, Academic Press, 1962.
43. *Dombrow, B. A.*: Polyurethanes, New York, Reinhold, 1957.
44. *Phillips, L. N., D. B. V. Parker*: Polyurethanes. Chemistry Technology and Properties, London, Hilfe Books, 1964.
45. International Isocyanate Institute (III) Inc.: Empfehlungen für den Umgang mit Isocyanaten, New York, 1975.

3.3 原料改性产物

将基本原料在一定条件下转化成中间产物，对于进一步加工成聚氨酯最终产品，往往是有益的。

基本原料能加以改性以适应各种不同的需要，最常见的改性目的有下列各种，它们之间通常又互有联系：

- ①增加官能度；
- ②根据预定的可能发生的活性反应，保护反应基团；
- ③使反应速度最佳化，并控制化学反应过程；
- ④降低蒸气压，改善工作环境卫生；
- ⑤通过降低反应热，降低熔点或改变粘度等途径，简化下一步的加工过程；
- ⑥增加原料的贮存稳定性；
- ⑦通过控制分子量分布、嵌段状态或化学官能团排列顺序，改变最终产物的特性。

中间产物可以用各种方法生产，并贮存备用，或运送到其它地区以满足进一步加工的需要。它们可以是分子量由低到高的液体或固体。特别对分子量高的改性产物，最好选用溶液的形式生产或加工。原料改性可采用下列各种方法：①从两种或多种基本原料生成低分子量嵌段化合物（如：二异氰酸酯与三元醇部分反应生成三异氰酸酯）；②异氰酸酯基相互反应

(例如：二聚作用，三聚作用，碳化二亚胺的生成)；③多异氰酸酯与其它化合物反应，生成具有预定基团(如：脲、脲基甲酸酯，缩二脲)的产物；④将官能团封端(如：用酚封闭异氰酸酯基团)；⑤制备端基接有异氰酸酯基或羟基的较高分子量的预加成产物(预聚体)；

⑥用有机填料改性多元醇(如：聚合物多元醇)；⑦用含有残留羟基的化合物生产高分子量聚氨酯(如：双组分体系)。

上述各种各样的生产可能性以及可利用各种稳定的中间体是聚氨酯加聚反应的优点，它们在工业上应用的独特性在于，既能利用异氰酸酯的低分子区，又能利用多元醇的高分子区。

3.3.1 多元醇改性产物

多元醇改性不及异氰酸酯改性重要，因为上述改性的目的多半不适合多元醇。例如：多元醇官能度可以预先在生产过程中加以调节；羟基没有必要封闭；产品本身的贮存稳定性好；工艺操作方便，工厂卫生方面也不存在什么问题。多元醇改性的价值只是在改善聚氨酯最终产品的特性。

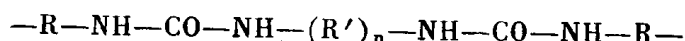
3.3.1.1 填充多元醇

这是最新推出的特殊聚醚，它不同于那些分散有固体有机填料的聚醚。特殊聚醚的分散相是通过直接在聚醚中接枝共聚而产生的。填料依靠这种方式部分地化学键合到聚醚上。

有两类产品已获得聚氨酯工业的认可，即通常所说的聚合物多元醇^[4, 10~12]和聚脲多元醇^[13]。通过二次反应在聚合物主链上加成有不同结构支链的聚合物，即为熟知的接枝共聚物。虽然接枝聚合物反应已有35年历史^[9]，但应用于聚醚生产并具有重要意义还只是1970年以后的事。这种产品已成功地用于生产具有高负载强度的弹性软质泡沫体，也可用来生产硬质泡沫体与弹性体^[4]。

聚合物多元醇是指这样一种多元醇分散体，即它是以聚醚中适当烯烃单体的游离基聚合作为接枝基础而制得的^[10, 14~15]。支链是通过游离基转移的方式，从正在增长的聚合物链上转移到聚醚上进行接枝^[8]。聚合物多元醇中，除了接枝共聚物外，还含有分散在改性聚醚中的烯烃均聚物。丙烯腈因具有极高的极性是该反应中最理想的烯烃。但苯乙烯，尤其是这两种单体混合物的应用正在日益增多。此外，其它所用的乙烯基单体尚有：醋酸乙烯、氯乙烯或丙烯酸酯等。引发反应是用能产生游离基的组分如偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰在80~90℃温度下实现的^[2, 4, 8]。其它许多生产聚合物多元醇的工艺方法见文献[4, 11, 16]中的报道。

第二种具有重要工艺价值的填充聚醚是聚脲多元醇，它们也是由多元醇直接与其它组分反应制得。在这种情况下，反应组分是二异氰酸酯与二胺，两者通过加聚反应结合成脲，反应中一部分脲与聚醚链上的羟基结合，用这种方式得到的稳定分散体即熟知的PHD聚醚，PHD表示聚脲分散体，即具有下列重复基团的物质：



为保证聚合物及聚脲分散体的贮存稳定性，必须有确定的生产条件，固体的含量主要受产品粘度的限制，但一般总能达到20~40% (见表3-6)。这种产品可以用通用的塑料机械满意地加工。

除了这些含有部分化学键合有机填料的多元醇外，也可通过混入磨成微粒的有机塑料或无机物而制得填充聚醚。这种悬浮体因与聚醚之间缺乏化学键合作用，往往不太稳定，尤其

当加入较重的无机填料如：硅酸盐、碳酸盐、铝粉、玻璃纤维等时，尤为明显。生产中常用的填料见3.4。

表 3-6 改性聚醚性质

聚醚类型 ^①	类型 I	类型 II
应用	软泡，半硬泡	软泡
结构	以丙烯腈/苯乙烯有机填料为基的聚醚多元醇分散体	以聚脲有机填料为基的聚醚多元醇分散体
平均分子量	约 6000	约6000
外观	白色，中等粘度液体	白色中等粘度液体
OH值	约 28	约28
OH基含量，%	约 0.85	约0.85
粘度 25℃, mPa·s	1600~2200	3000~4000
最大含水量，%	0.1	0.6
pH	约 9	8~9
密度 25℃, g/cm ³	约 1.04	约 1.08
倾点℃	-26	-22
闪点℃(DIN51758)	>200	>135
着火温度℃(DIN51794)	410	410

① I型，II型聚醚均系 Bayer AG 商品。

3.3.1.2 多元醇预聚体

通过聚醚和聚酯与小于化学计算量的多异氰酸酯反应，得到齐聚加成物。这些带有残留羟基的齐聚物，即熟知的多元醇预聚体。经氨基甲酸酯改性的多元醇的粘度比原始多元醇的粘度高得多，但即使粘度最高时，它们仍然是液体，而且贮存稳定性很好。粘度高是个优点，例如在吸附层的处理时。那些经过加热可以活化的涂料就是用封端异氰酸酯和多元醇预聚体制备的^[18]。这类产品可以用于清漆、油漆、涂料及密封剂等领域。多元醇预聚体还可用于其它的单组分反应体系，例如：在与含羟甲基醚的氨基塑料树脂（见2.3）或与嵌段多异氰酸酯组配的烘烤型涂料中的应用^[18]。

多元醇预聚体使用中，反应混合物的—OH基含量低有时则是一个缺点，这将促使起固化剂作用的异氰酸酯产生意想不到的副反应。

多元醇预聚体在实用中的重要性远不及3.3.2中所介绍的异氰酸酯预聚体。

3.3.1.3 运输、贮存、操作

由于改性聚醚分子量高，而且化学特性和普通聚醚一样，所以基本上无生理危害。

它们可以贮存在用不锈钢、铝或合适的塑料制造的容器内输送。少量的改性聚醚常装在钢桶中，大量的则装在火车槽车、汽车槽车、船舶槽车或容器内输送。

贮存容器也可用上述材料制造，贮存温度不应超过70℃，因为这些产品都具有吸湿性而且容易氧化，故应避免与空气接触，最好在贮罐内充填氮气。

改性聚醚难以生物降解，故应避免污染地表水及渗入地下。

由于改性多元醇蒸气压低且呈中性反应，一般对皮肤、眼睛、粘膜无刺激。但是改性多元醇配方与一般多元醇配方的操作相同，必须采取特殊的安全措施，因为在发泡过程中常含有各种必要的添加剂（见3.4）。

多元醇溢出时，可用木屑吸收并放到工业焚烧炉中焚烧，少量不能使用的多元醇也可用同样方法处理。改性多元醇在与多异氰酸酯反应生成固体产物后，也可在有控制的废物处理装置中加以处理。

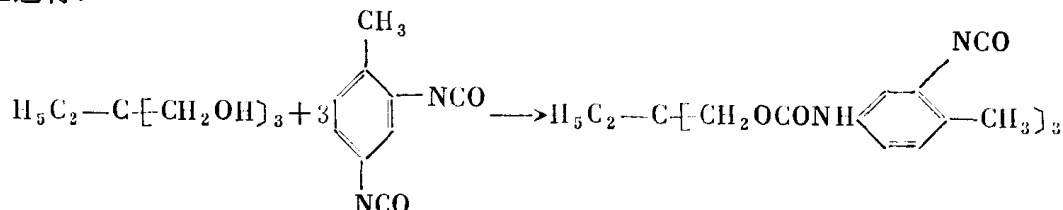
3.3.2 多异氰酸酯的改性产物

由于分子链增长和对一定化学结构的选择性，对成品的最终加工和质量有很大的益处，因此，过去十年来，将多异氰酸酯改性作为聚氨酯生产中间步骤的重要性在不断增加。多异氰酸酯通常只是部分改性，这种方法对TDI及MDI尤为合适。在这种情况下，产品中仍含有相当数量未改性异氰酸酯。在与多羟基化合物的反应中，改性异氰酸酯已成为优先选用的原料，特别在清漆、油漆、冷热模塑泡沫体、涂料、铸塑料等的应用中。在许多情况下，也适用于弹性体。

3.3.2.1 低分子量氨基甲酸酯多异氰酸酯

多异氰酯与低分子量二元醇或三元醇按 $\text{NCO}:\text{OH}\geq 2:1$ 的比例加成，可以制得带有游离异氰酸酯基的低分子量嵌段聚合物。

最常用的商品是TDI与三羟甲基丙烷（1,1,1-三羟甲基丙烷）的加成物。合成按下列典型方程进行：



TDI的化学组成促进了该反应的均一性，因为邻位上的—NCO基受甲基空间位阻的影响，具有不同的反应活性，在这种情况下，对位—NCO基几乎是100%地反应^[1]。

这种加成产物是一种芳香族三异氰酸酯，蒸汽压很低，通常以高固体含量的溶液形式出售。各种醋酸酯和酮类是合适的溶剂，用来稀释各种高沸点芳族化合物。这类加成产物的特性见表3-7。

在低分子量氨基甲酸酯多异氰酸酯的生产中，为获得快速和均匀的反应，常使用过量的异氰酸酯。过量的异氰酸酯可在反应完成后蒸掉，蒸馏过程可在真空下于原反应釜中进行，也可用其它的分离设备如薄膜蒸发器，降膜蒸馏塔等，或者采用萃取的方法。过量的异氰酸酯还可用化学法除去，即用异氰酸酯基的催化诱导聚合反应或与单官能团醇如：正十二烷醇反应等方法除去。

除了TDI外，氨基甲酸酯加成物也能用其它的多异氰酸酯制造，例如一种光稳定的三异氰酸酯可以用三羟甲基丙烷与脂肪族六亚甲基二异氰酸酯(HDI)^[19]或脂环族3-异氰酸甲基-3,5,5-三甲基环己烷异氰酸酯（异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)^[20]制得。IPDI加成物是一种熔点较高的硬树脂，能赋予涂料良好的物理干燥性能。如果二元醇（例如乙二醇）被部分三元醇取代，则制得的加成产物的官能度在2~3之间。低分子量氨基甲酸酯多异氰酸酯常直接用于制造聚氨酯最终产品，当然也可以改性制成预聚体或者封闭异氰酸酯基体，作为进一步反应的

表 3-7 某些改性异氰酸酯的性质

类型 ^①	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
改性	氨基甲酸酯加成	氨基甲酸酯预聚体	缩二脲	异氰酸酯	脲二酮	碳化二亚胺脲二酮	封闭异氰酸酯	氨基甲酸酯
应用(示例)	涂料	陶瓷管接头密封	涂料	涂料	PU 橡胶	密封泡沫	电绝缘涂料	冷熟化泡沫体
组分 ^②	TMP/TDI	聚醚/TDI	叔丁醇/HDI	TDI	TDI	单体 MDI	TMP/TDI/酚	DTI/乙二醇
固体含量	75% 醋酸乙酯中	100% (液体)	75% 对二甲苯/溶剂剂	50% 醋酸丁酯	100% (固体)	100% (液体)	100% (液体)	100% (液体)
NCO含量 ^③	12.5~13.5	9.6~10.0	16.0~17.0	约8	24~24.6	29~31	13.3~14.1	40.0~41.0
粘度, 20°C, mPa·s ^④	1500~2500	1350~1650	150~350	1500~2500	—	44~45	400~650 ^③	15~25
单体含量, % ^④	<0.5	约 15	<0.7	<0.5	<0.5	—	—	—
碘色泽指数(DIN6162)	<5	—	<7	1~2	—	—	<7 ^③	—
密度, 20°C, g/cm ³	17	1.07	1.07	1.08~1.10	1.46	约1.22(25°C)	约1.3	1.256
闪点°C, (DIN 53213)	—1	125 (DIN 51758)	约 40	28	—	7200	—	137
着火温度 °C	500	约 470	约 430	约 420	—	—	—	7500

① I—III型为Bayer, AC商品。

② TMP—三羟甲基丙烷。

③ 50%的甲基溶纤剂醋酸酯。

④ 在溶液中。

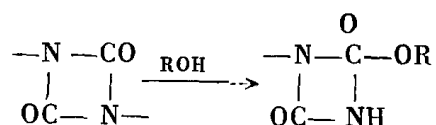
中间体。

3.3.2.2 含有脲二酮、异氰脲酸酯及碳化二亚胺基的多异氰酸酯

如第二章及3.2.1中各反应方程式所示，—NCO基之间可能发生多种反应。工艺上最重要的异氰酸酯改性反应是二聚、三聚环化及除去二氧化碳生成碳化二亚胺等反应。以这种起始产物制得的聚氨酯耐热性、耐气候性、阻燃性能均有提高。这些特性都是评价油漆、涂料、硬泡绝热材料的重要标准。

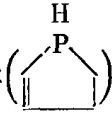
二聚反应 异氰酸酯与烯酮相似，很容易二聚成四员环结构的脲二酮，此反应仅限于芳族异氰酸酯；脂族及脂环族异氰酸酯则发生三聚反应。最重要的商品二聚体是TDI二聚体(各种特性见表3-7)。MDI即使在室温没有催化剂的情况下，仍以显著的速度进行二聚反应。而TDI由于—CH₃的位阻效应，二聚反应相当缓慢，但在催化剂的存在下则能较好地完成反应^[1,21]。最有效的催化剂是三烷基膦及二烷基芳基膦^[22]。当二聚反应达到要求程度后，这些催化剂可以用苯甲酰氯等试剂去活。吡啶是一种较弱的催化剂，在转化反应中还可起溶剂的作用^[23]。

由于脲二酮环的热稳定性较差，故二聚反应是可逆的。TDI二聚体在高温时容易重新分裂，在热交联过程中起到封闭二异氰酸酯的作用，这一性质对于生产工艺的开发是有用的。二聚体环在温度低至120℃时即行裂解，并随即与羟基反应生成脲基甲酸酯交链(按同样方式与胺反应生成缩二脲)。



二聚体能在多异氰酸酯中形成不溶性沉淀物，如MDI装在大的容器中慢慢冷却时容易生成令人感到麻烦的沉淀。120℃时混合物达到平衡，其中约含6%的二聚体^[24]，4,4'-MDI比2,4'-MDI发生二聚反应的趋势强。

三聚反应 上述二聚体是芳香族多异氰酸酯催化三聚反应的第一步中间体，低温有利于二聚反应，高温则发生三聚反应，同一种催化剂往往对这两种反应都能适用^[25]。在生产

过程中，常用有效的室温催化剂。最重要的催化剂有膦、磷啉()衍生物、胺、碱盐、金属化物及Mannich碱。

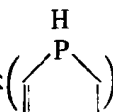
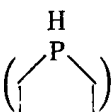
在2,4-TDI三聚生成异氰脲酸酯改性多异氰酸酯过程中，使用Mannich碱，三乙基或三丁基膦加速反应。当三聚反应达到要求的技术指标后，用邻/对甲苯磺酸甲酯终止反应。此外反应中也可能生成一些具有多环交链结构的脆性高聚物。过量的多异氰酸酯可通过蒸馏除去。上述反应系放热反应，而且并非是完全均相的，即使在控制条件下进行三聚化，仍会有一些副反应发生^[28]。用凝胶色谱测定其分子量，表明有相当宽的分子量分布，这种产品在醋酸乙酯、醋酸丁酯等溶剂中制备，通常再进一步加工成油漆原料(各种特性见表3-7)。

芳族异氰酸酯中，芳环上的取代基对三聚化反应影响极大^[1]，脂肪族及脂环族多异氰酸酯不经过中间的二聚化阶段，直接生成三取代异氰脲酸酯。它们本身三聚化或与芳香族多异氰酸酯混合，用于制造光稳定及耐气候的涂料。

异氰脲酸酯环是一种热稳定性最好的异氰酸酯基团的衍生物。二异氰酸酯能在最简单的条件下转变成三官能团产物。异氰脲酸酯类多异氰酸酯的官能度可通过混入单官能团异氰酸

酯的方法减少^[26]。三、四异氰酸酯，异氰酸酯预聚体，在某些情况下，甚至连封端的多异氰酸酯都可用于三聚化反应^[27]。例如：TDI对位-NCO基被酚封闭的加成产物，在高温下可三聚成带有三个苯基氨基甲酸酯的异氰脲酸酯。而通过加热脱酚还可将对位异氰酸酯基释放出来。这种反应产物容易激活，并且有良好的特性，故三聚化反应对泡沫塑料的生产具有重要意义，通过使用合适的催化剂，使部分异氰酸酯聚合成异氰脲酸酯（PIR泡沫体），以控制发泡过程中多异氰酸酯的反应。

聚碳化二亚胺的生成 多异氰酸酯，二聚体及聚异氰脲酸酯在高温下反应，转化成具有累积双键-N=C=N的取代碳化二亚胺，同时放出CO₂。使用室温高效催化剂可以明显地加

速这种反应，并使反应更为均匀。有机磷化物如：磷啉, 磷茂烷, 磷啉氧化物，磷啉硫化物及羰基络合金属化物都是合适的催化剂^[30]。

二异氰酸酯生成线性聚碳化二亚胺，高官能度二异氰酸酯生成具有支链的聚碳化二亚胺^[29]，这类缩聚物具有很高的熔点范围，如：4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的聚碳化二亚胺薄膜熔点约280℃；1,5-萘二异氰酸酯（NDI）的聚碳化二亚胺薄膜熔点高于350℃^[25]。

根据所用的催化剂不同，碳化二亚胺与异氰脲酸酯的生成反应有一定的竞争，反应产物中常同时存在上述两种基团。因为反应中有CO₂生成，所以碳化二亚胺能直接用于生产泡沫体，但在弹性体生产中，只是间接地作为中间体另外生产。将MDI单体中一小部分异氰酸酯转化成碳化二亚胺的产品，是商业上重要的中间体之一（见表3-7）。反应过程中还有脲酮亚胺基团。此系异氰酸酯与已生成的碳化二亚胺加成环化而生成。碳化二亚胺与水反应生成脲。能部分转化成碳化二亚胺的多异氰酸酯的工业应用之一，是制造弹性体及半硬质聚氨酯泡沫体。

3.3.2.3 含有脲基甲酸酯、脲及缩二脲基的多异氰酸酯

异氰酸酯与含有多官能团羟基或氨基的化合物反应，生成具有一定化学结构和端异氰酸酯基的各种分子。这种方法的原理已为人们熟知^[1,6,7]（见2.1.3.2.1中的方程式）。用这种方法改性的异氰酸酯因具有极性基团，通常能与聚醚极好地混合。它们在室温熟化的高回弹泡沫体及整皮泡沫体系生产中的用途已得到证实^[31]。用聚醚或聚酯改性的多异氰酸酯属于预聚体一类，将在以下各节中讨论。

各种键的热稳定性差别，有重要的工艺价值，其排列顺序如下：

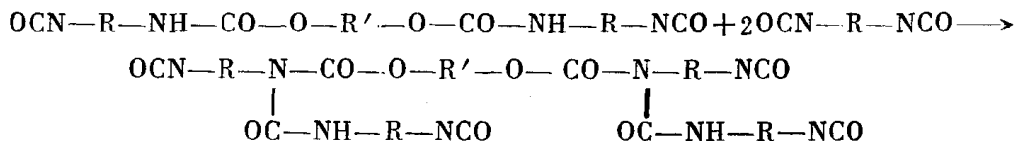
脲基甲酸酯 < 缩二脲 < 氨基甲酸酯 < 脲 < 异氰脲酸酯

所用的多异氰酸酯种类也影响热稳定性，例如：脂肪族异氰酸酯形成的键比芳香族异氰酸酯形成的键的热稳定性好^[32]。

脲基甲酸酯改性多异氰酸酯 在氨基甲酸酯基团中，略呈酸性的氢原子连接在氮原子上，在能量较大的条件下能与异氰酸酯反应生成具有相应支链的取代脲基甲酸酯。该反应可在120~140℃无催化剂的条件下进行。但在此温度下会发生许多副反应，故生产过程中使用强碱、叔胺、醋酸乙酰锌之类金属化合物为催化剂。使用催化剂可使反应温度降低到100℃左右。正确地控制温度能加快反应速率，减少副反应。某些副反应特别是三聚反应可通过加入对甲苯磺酸甲酯加以抑制。

起始物质通常是低分子量二异氰酸酯与二元醇的反应产物。在第一步中，以2:1的比例

转化，生成二氨基甲酸酯二异氰酸酯；然后与另外两个异氰酸酯分子反应，生成二脲基甲酸四异氰酸酯，是第二步反应的主要产物。

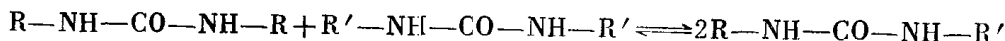


一旦粘度和—NCO含量达到规定值后，可通过破坏性催化剂（如用苯甲酰氯）及降低温度的方法终止反应。与其它许多类似的操作一样，过量的二异氰酸酯能通过蒸馏或萃取除去。但是在大多数情况下，氨基甲酸酯及脲基甲酸酯是在异氰酸酯大量过量的情况下生成，所以最终产物是脲基甲酸酯在二异氰酸酯中的溶液。

脲改性的多异氰酸酯 多异氰酸酯与二胺温和地反应生成脲基化合物。若欲使大部分加成物是低分子量的，则NCO/NH摩尔比应尽量接近2:1。如果摩尔比小于2:1，将生成高分子量聚脲预聚体；反之，如大于2:1，将继续反应生成缩二脲。只有当阻止第二个异氰酸酯基发生缩二脲反应，那么生成的带有异氰酸酯端基的低分子量脲才是稳定的，这就要求反应在不加催化剂而且温度远低于100℃条件下进行。

用脲基改性低分子量多异氰酸酯的方法很少采用。但是由于二胺的活性高，常用它进行扩链和最终交链，例如：异氰酸酯预聚体（见3.4.3）。脲基也能在室温下通过NCO—H₂O反应引入多异氰酸酯。在这一反应中，脱去CO₂生成氨基化合物，氨基化合物与另外的异氰酸酯基反应生成对称的取代脲（见2.1）。

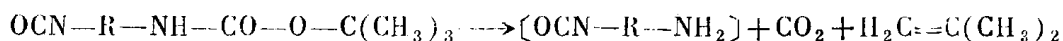
缩二脲改性的多异氰酸酯 脲基上的氢原子酸性比氨基甲酸酯上氢原子的酸性强，这就是异氰酸酯为什么容易接到脲上而不易接到氨基甲酸酯上的原因。与脲基甲酸酯生成情况相似，反应过程中生成带支链的脲基（见3.2.1中的方程式）。在未加催化剂的反应中，一般温度只要在100℃左右，就能达到合适的反应速度。因为缩二脲热稳定性比脲基甲酸酯还好，可以选择较高的反应温度，但这样会有更多的副反应。一方面这是由于缩二脲基上的酸性氢原子几乎与脲基上的酸性氢原子一样活泼，因而仍有可能进一步与异氰酸酯反应；另一方面，反应混合物中存在的物质可以离解成具有活性的分解产物并进一步发生反应。氮原子上取代基的交换也是经常发生的副反应^[1]。



在生产过程中，常用强碱或有机金属化合物等催化剂生产缩二脲。通常只有一部分异氰酸酯转化成缩二脲，所以这种缩二脲存在于过量多异氰酸酯溶液中。某些情况下，过量的异氰酸酯可通过蒸馏方法除去，例如采用薄膜蒸发器。TDI、MDI、HDI及IPDI都是最好的起始原料。

缩二脲多异氰酸酯能直接用二脲改性多异氰酸酯制得，脲在其中作为中间体生成。

缩二脲结构也可通过将H₂O加入多异氰酸酯制得，先通过脱CO₂作用生成胺，再与异氰酸酯反应经脲继而生成缩二脲。例如：HDI用H₂O（摩尔比3:1）改性，生成的主要产物是三异氰酸酯缩二脲。这一产物除了具有较高官能度外，因为其蒸气压低，所以比HDI更适合于多种应用。另一种生产缩二脲的工艺方法是将以二异氰酸酯与叔醇反应制得的氨基甲酸酯半加成物，热破坏生成氨基异氰酸酯，该中间体再立即反应经脲生成缩二脲。使用叔醇（如叔丁醇）的原因是因为它们的加成物的热稳定性比伯醇和仲醇加成物的小得多^[32]，随着裂解放出CO₂，它们分解成相应的烯烃和胺：



3.3.2.4 多异氰酸酯预聚体

多异氰酸酯与羟基聚醚或羟基聚酯以2:1的摩尔比反应。如果两种组分都是双官能团的话,反应产物为二异氰酸酯二氨基甲酸酯,可视为是一种最简单的预聚体。该分子中所含的聚合多元醇部分使它不同于3.3.2.1中介绍的简单加成物。从低分子多官能团醇或胺制得的具有一NCO端基的加聚物也是一种预聚体,但很少使用。

预聚体的平均链长可以控制,其方法是逐步将NCO/OH之比降到1:1。NCO预聚体通常为粘性液体,在适宜的条件下,能与水、多元醇和多胺反应,生成高分子量聚氨酯。预聚体的使用可避免一步法反应中因使用基本原料而带来的各种问题,如因组分粘度不同或各组分反应速率不同而造成的混合困难。通过使用预聚体作为中间步骤可以控制反应混合物的正常放热反应。

在异氰酸酯预聚体的工业生产中(通常在带有搅拌的反应器内批量生产),反应过程是在冷却下加入异氰酸酯和多元醇开始的。为减少副反应,温度不应超过100℃,反应在惰性气体中进行,并应小心防止潮湿空气进入。碱性催化剂能加速转化反应,但一般均避免使用这种催化剂,因为它们会降低贮存稳定性。为改善贮存稳定性,常加入少量稳定剂,如苯甲酰氯、乙酰氯,甲苯磺酸酯(见3.4.2)。高分子量预聚体大多在溶剂中生产,并进一步加工成溶液。这种加工方式在涂料领域已成为标准。醋酸乙酯是最常用的溶剂,而高沸点芳族化合物起混合介质的作用。

通常为了严格地控制聚氨酯的最终特性,预聚体生产中并非单用一种多元醇,而是使用二种或多种类型的多元醇。这些多元醇或是混合在一起与多异氰酸酯反应,或是一种一种地加入与之反应。多元醇链的长度决定了预聚体中氨基甲酸酯基的间距。通过结合低分子量二元醇或三元醇,可以使已形成的预聚体形成嵌段。因而,即使平均分子量相同的预聚体,也有很大差别。其它的差别是由于分子量分布宽度以及交联密度不同所造成的。交联密度的不同由副反应引起,不一定与起始组分的官能度有关。如果多异氰酸酯(如TDI和IPDI中的NCO基)以不同的速度进行反应,则得到窄的分子量分布。但是,即使采用这些多异氰酸酯,并将其与多元醇的摩尔比控制在2:1,除主产物二异氰酸酯二氨基甲酸酯外,还有部分高分子量二异氰酸酯聚氨酯及游离多异氰酸酯存在。

从预聚体中除去过量的多异氰酸酯单体,通常是考虑到工厂卫生的要求。可以采用真空蒸馏或用合适溶剂萃取的方法,也可随后用化学反应,如通过部分三聚化或与二胺类等含H的酸性化合物反应而除去之^[4]。富单体预聚体(所谓的半预聚体)也经常使用。随后还可以使该预聚体中的异氰酸酯反应生成脲基甲酸酯或缩二脲而进行改性。至于与各种基本异氰酸酯如MDI聚合物、MDI单体或未蒸馏的TDI混合则是另一种改性预聚体的方法。

3.3.2.5 封端多异氰酸酯

有许多应用场合要求组分体系在室温下稳定,不与含H的酸性化合物反应,但在提高温度时,能促使多异氰酸酯发生链增长及交链加聚反应。现已证明,封端型多异氰酸酯完全能满足这种要求。这种化合物也称作受阻多异氰酸酯或热分解剂,它们常以单组分体系的形式使用,特别在油漆,如金属丝的涂渍、金属零件的上漆以及在涂料如水溶性乳液中的应用^[33]。这种方法的根据是氨基甲酸酯基有热分解能力。在一定的温度范围内,大多数氨基甲酸酯都能分解成起始物质,这种分解能力取决于所用的异氰酸酯及羟基化合物的类型。以这种方式释放出来的异氰酸酯基立即与亲核性较强的化合物反应,重新生成氨基甲酸酯

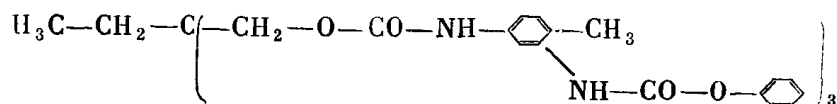
键。由于同样的原因，氨基甲酸酯的这种分解能力使它能直接与具有亲核能力的含氢酸性化合物（如胺类^[1,34]）发生反应。

芳族羟基化合物制得的氨基甲酸酯，因具有相当低的分解温度，是一种特别合适的热裂解剂。另一方面，若N、O原子上的取代基为烷基时，则这种氨基的热稳定性就增加，试比较如下：

正烷基—NHCOO—正烷基	约250℃	正烷基—NHCOO—芳基	180℃
芳基—NHCOO—正烷基	200℃	芳基—NHCOO—芳基	120℃

一般说来，氨基甲酸酯中羟基组分的酸性越强，待改性化合物碱性越强，分解温度就越低。酚封端的芳族异氰酸酯即使在室温，亦容易与脂肪胺反应，但不与脂肪醇反应。然而，由芳族异氰酸酯及脂肪醇反应制得的聚氨酯在上述条件下不与脂肪胺反应。取代基的取代效应决定了氨基甲酸酯键的分解趋势，该效应与溶剂选择性十分相似。叔醇及某些仲醇制得的氨基甲酸酯与伯醇制得的氨基甲酸酯性能不同，它们在发生脱羧基作用时，分解成胺及烯烃（见3.3.2.3）。

酚是异氰酸酯基的最重要的封端剂之一^[35]。一种重要的商品具有下列理想的结构：



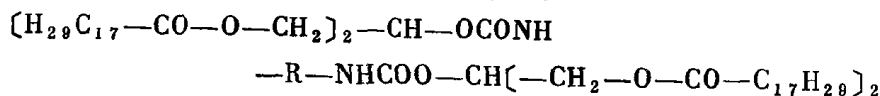
其它用于封闭异氰酸酯的主要商品有：己内酰胺、丙二酸酯、甲乙酮肟、异壬基酚及许多其它化合物^[36]。异氰酸酯二聚体容易地热分解，可作为封端型异氰酸酯使用（见3.3.2.2）。异氰酸酯的前期产品，如氨基碳酸酯及某些氨基亚胺也与封端异氰酸酯一样，在提高温度时能与多元醇发生反应生成交链聚氨酯^[4]。某些以亚硫酸氢钠与脂肪族异氰酸酯反应制得的化合物，能分解出无机基团。这种水溶性加成物有可能与水相中的异氰酸酯反应，已引起纺织工业界的关注。

生产中使用的封端异氰酸酯能在150~200℃分解，通过使用催化剂可降低分解温度。叔胺类的有机盐及有机锡化合物，如二羧酸二丁基锡等适用于这类反应。封端剂裂解物的蒸发可改变反应的平衡，使之完全向分解产物方向进行。在某些情况下，例如己内酰胺的封闭剂裂解物本身还会进一步反应，继续存留在聚合物网络内。

3.3.2.6 脂肪酸改性的异氰酸酯

由三元醇与不饱和脂肪酸制得的羟基酯与二异氰酸酯反应所生成的两种产物：脲烷及脂肪酸改性多异氰酸酯，在涂料工业中颇为重要。

起初，生产过程中仅使用脲烷，脲的生产是以不饱和油为原料的，如亚麻子油或大豆油。大多数情况下，是通过将甘油或三羟甲基丙烷进行碱性催化醇解，制得带有游离羟基的混合脂肪酸酯。反应过程中，通过选择合适的摩尔比，制得带有一个游离羟基的脂肪酸二酯为主的产物。上述产物加入二异氰酸酯中，产生二氨基甲酸酯，不再存在游离的异氰酸酯基，但带有四个不饱和脂肪酸酯，大致结构如下：

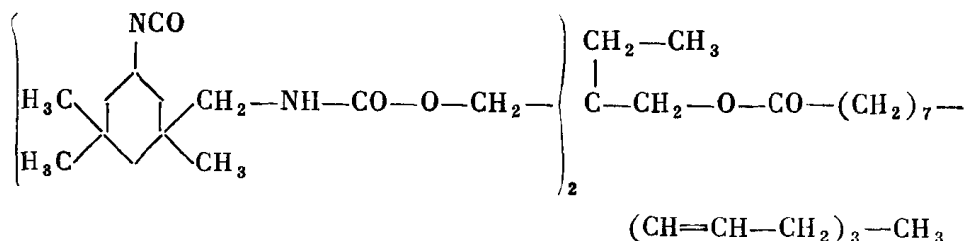


这些产物比亚麻子油容易干燥，而且象醇酸树脂一样，只有通过双键的空气氧化才能产生交链^[37]。

对于氨基甲酸酯高交链度的要求，促使具有良好特性的多组分交联体系的发展。采用的方

法基本与上述相同，区别仅在于：用两个摩尔的二异氰酸酯将一摩尔的单酯改性，得到带有两个游离异氰酸酯基，一个脂肪酸基的二氨基甲酸酯为主的产物。过量的多异氰酸酯常通过蒸馏方法除去，如用薄膜蒸发器。通过加入低分子量的醇类进一步降低单体的含量是有可能的。就所采用的异氰酸酯而言，选用脂肪族及环脂族多异氰酸酯较好，因为产品不容易变黄〔38, 20〕。

由亚油酸与三甲基丙烷制得的单酯与IPDI反应，生成具有下列典型结构的加成物：



这类产品兼有醇酸漆及聚氨酯漆两者的优点。

3.3.2.7 运输、贮存及操作

改性异氰酸酯的品种繁多，不能一概都归之为有毒物品。大多数含有溶剂、单体含量少的多异氰酸酯，原则上根据溶剂的物理性质分类。不含溶剂、异氰酸酯单体残留量高的液体改性产物列为多异氰酸酯类（见表3-5）。一些封闭的异氰酸酯不能视为有毒品。

少量改性异氰酸酯贮存在铝瓶、钢罐或钢桶内运输，大量产品则装在贮罐容器、汽车、火车或船舶槽车中运送。

无溶剂异氰酸酯改性产物与基本异氰酸酯的贮存条件相同（见3.2.5）。含溶剂的产品还必须遵循可燃性液体的有关贮存规则。

在列为有毒物质的改性多异氰酸酯的操作中，其毒理学特性、危险性等级基本上取决于异氰酸酯单体含量，而含溶剂的产品则取决于溶剂的类型与特性。

基本异氰酸酯的分类(见表3-5)	总“制备物”中游离异氰酸酯单体的含量(%)	根据危险品管理规则分类及标志
毒 性	<0.5	无 毒
	0.5~2.0	对健康有毒
	>2.0	有 毒
对健康危害	<2.0	无 害
	>2.0	对健康有害

在改性异氰酸酯及其溶剂制备物的操作中，必须遵循基本异氰酸酯控制的MAK值（见第14章），并采取同样的防护措施（见第十四章）。

3.3.3 高分子量聚氨酯多元醇

聚氨酯双组分体系的某些典型应用领域是纺织、皮革、涂料及粘合剂等部门。在该体系中，一种组分是含少量残余—OH基的高分子量聚氨酯，另一组分则起最后的交联作用。在要求最终产物为交联氨基甲酸酯的场合，第二组分通常系单体含量甚少的多异氰酸酯与三元醇的低分子量加成物。在加入反应催化剂后，这两种组分相互反应形成薄膜。除了双组分体系外，单组分反应性体系也是重要的商品，特别在PUR合成橡胶生产中，例如与受阻多异氰

酸酯相结合的单组分体系。

带—OH基的聚氨酯可看作是具有特别长链的预聚体，它们大多是线性而不是交联的产品，通常以固体或液体的形式生产。这种原料已用于工业化生产，具有良好的贮存稳定性。

以下各节所介绍的生产过程不仅适合含—OH基聚氨酯的生产，也常用于完全反应的无残留—OH基聚氨酯的生产。

3.3.3.1 固体物料

高分子量聚氨酯多元醇是一种固体物料，通常以这种形式销售。在许多情况下，这些产品必须溶解后才能进一步加工，常将它们做成各种不同形状的小颗粒出售，如：球状、圆柱状、碎粒状及块状或片状等。

生产聚氨酯固体料的工艺过程有多种，最简单的方法是将起始物料充分混合并将反应混合物倾注到盒中或盘中。若预先用脱模剂润滑模具，则能很容易地从这些容器中脱模。混合物固化过程相当快，为使固化完全，放在特殊设置的烘箱内加热是必要的。

固化后的产品经过短暂的冷却后进行脱模，这样制得的块料或片材并不均匀，因为模具内部与模具四周存在温度梯度，两处的反应进度有些不同。脱色是由于与空气接触产生氧化作用而造成。在冷却的胶磨中捏和能得到均匀的产品。冷却的叶轮粉碎机能用于这类产品的造粒。加入少量滑石粉能避免颗粒发粘。

造粒之前，这种固体物料常需经好几天时间的固化（见3.4.1），直到反应完成并达到所需的溶解粘度。

表 3-8 某些端羟基聚氨酯的性质

类 型 ^①	单 位	I	II	III	IV	V
应 用	—	粘合剂涂料			织物涂料	
结 构	—	线性聚氨酯				
外 观	—	轻质粉末状球形颗粒				
OH基含量	%	约 0.2	约 0.1	约 0.1	约 0.2	约 0.1
密 度, 23℃	g/cm ³	1.25	1.18	1.16	1.23	1.15
15% 甲乙酮溶液中的粘度, (23℃)	Pa·s	0.2	0.6	1.2	0.3	0.4
结晶化趋势	—	中 等	强	十分强	弱	中 等
热塑性	—	好	好	差	好	好

① I ~ V型是 Bayer, AG商品。

除了胶磨机外，具有液压及绞合造粒功能的挤压机也可使用。为了避免粘合，常将制得的颗粒投入滑石粉-水混合物中，然后分离、干燥。颗粒呈两凸状或圆柱状，在尺寸上比碎粒均匀。若采用合适的混合设备（滚筒，鼓式或挤压混合器）能制得更均匀的产品。

为使产品加速固化，可将上述生产过程改为连续化。投入起始物料，经计量泵，流动混合器到输送机皮带上或到输送带上的容器内，再送入加热烘箱，聚合了的产品可在皮带末端

进行切割造粒。

近年来,该生产过程已采用了许多新开发的特殊设备^[41]。这类设备基本上是具有自洁作用的多轴螺杆挤出机,能同时进行混合、反应、挤出。设备的最大优点是,即使在末端区有较高的粘度,仍有很强的混合作用。起始组分连续地投入加料区,扩链剂及其它原料可在沿挤出机螺杆的任意部位计量。反应、混合、捏和及输送区所要求的温度各不相同,可沿螺杆长度任意选定。水冷输送机的皮带将挤出后的绞合料传送到绞合造粒机。另一种方法是将熔融物料在螺杆前部热切割造粒。在这种方法中,是在颗粒状态下完成固化,此时应通过使用如滑石粉-水混合物等方法防粘。因为反应停留时间极短,故只有快速反应的产品才能经济地适用于这种反应式螺杆挤出机。

如同许多其它领域一样,预聚体法已证明能成功地用于上述工艺过程。为此,多异氰酸酯通常在有搅拌的容器内改性成带有部分多羟基组分的预加成物。

这里,聚酯几乎是唯一使用的多元醇,低分子二元醇及二元胺用作扩链剂。多异氰酸酯中,最好选用TDI、MDI,而HDI及IPDI则用于光稳定产品的制备。

3.3.3.2 固体物料的溶液

上述物料能溶于有机溶剂,许多用户宁愿把配制溶液这一步工艺委托固体物料生产厂加工。因此,市场上出现了许多这类溶液,它们能直接加工使用或再增加一些溶剂及其它产品如颜料等一起使用。

溶解固体物料需带有搅拌并装有加热及冷却装置、无死区而且粒料在其中不会发生粘结的反应罐。为了避免生成难以粉碎的大量结块,粒料必须分批加入。碎料的缺点是:小屑粒的迅速溶解使得较大屑料的溶解变得更为困难。反之,双凸形及圆柱形粒料溶解起来较快,不存在什么困难。粘度相当高的聚氨酯溶液,增加搅拌时间会使温度升高,因为温度一般不应超过50℃,故有必要加以冷却。搅拌不仅产生热量,而且也因机械作用而降低了链的长度,这可以从粘度的降低看出。所以用高剪切、高速搅拌器是不适宜的。对于高度线性的产品来说,不含酒精的溶剂如:醋酸酯、酮、芳烃及氯代烃等都是合适的溶剂。含有30%固体的溶液,往往能具有涂布所要求的稠度^[39,40]。

3.3.3.3 溶液中制备的聚氨酯多元醇

多异氰酸酯在溶剂中进行加聚反应通常比熔融状态反应生成的聚氨酯更为均匀。然而,以溶液状态生产并进一步加工制得的双组分聚氨酯在工艺上的重要性总不及单组分聚氨酯。即使溶液比固体物料的装运更为困难,而且需要更大体积的容器,加工者还是愿意选用溶剂型物料。

生产过程中,有时需使用强极性溶剂(如二甲基甲酰胺),而且,要生产一个分子异氰酸酯预聚体一般是先用一个或多个分子聚酯与一个分子异氰酸酯反应。某些情况下用低分子量二元醇或二元胺代替聚酯进行扩链。这种溶液在包装之前要进行过滤。

间歇式生产过程是在装有搅拌及大容量加热和冷却装置的反应器内进行的。由于冷却效应,在反应器内壁产生明显的湍流区阻碍热传递,为止,搅拌器与器壁及器底的距离必须相当小。装有挡板的螺旋式搅拌器是十分合适的,它能在较小的剪切效应下,确保彻底的纵向混合。粘度高的溶液需要功率大的马达带动搅拌器。在过载时,采用可控硅控制的无级直流变速马达进行减速,已证明它很适合于这种应用。

3.3.3.4 溶液法生产的固体物料

在较新的聚氨酯固体物料的生产过程中,加聚反应在溶剂中进行,然后再在特殊设备中

分出溶剂^[42]。因为操作过程中能监测液相并加以校正，故产品的重复性比无溶剂的固体物料法为好。无溶剂固体物料生产过程中，尽管使用了昂贵的机械设备，但产品的均匀性总不太理想。

这种产品是高度线性的，故即使在高度聚合的情况下，还是相当容易溶解。生产过程中常使用中性芳族溶剂。生产开始时，用聚酯或聚酯混合物分批与略小于化学计量的普通芳族二异氰酸酯进行反应，有时用扩链剂对最终产物进行改性。

反应終了后，溶液连续加入通常所说的去挥发组分的螺杆挤出机中，溶剂在其中真空蒸馏，螺杆挤出机同时起均匀化及挤出固体物料的作用。与上述反应式螺杆挤出机一样，液压及绞合造粒机能用于该固体物料的造粒，这种方法制得的粒料，表面均匀，流动性好，与屑料相比，不容易结块。溶剂经过脱水，仍返回到反应体系中。

3.3.3.5 运输、贮存、操作

固体高分子羟基聚氨酯溶液的运输要求不同于羟基聚氨酯，大多数情况下，必须遵循危险品运输规则的各项条款。也应遵照水污染物和可溶性液体的有关贮存规则并采用相应危险品或配制品的标准方法。

可以根据所用溶剂的闪点及生理毒性进行定级和标志。所以在运输、贮存及操作这些产品时必须遵照该溶剂所适用的各种安全措施和规程。

参 考 文 献

1. *Saunders, H. J., K. C. Frisch*: Polyurethanes, Chemistry and Technology, Vol. 1 and 2. New York, Interscience, 1962 (High Polymers, Vol. 16).
2. *Bruins, P. F. (Publisher)*: Polyurethane Technology, New York, Interscience 1969 (Polymer Engineering and Technology).
3. *Eisenmann, K.-H., K.-F. Zenner*: Isocyanate, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 13, pp. 347. Weinheim, Verlag Chemie, 1977.
4. *Frisch, K. C., S. L. Reegen (Publisher)*: Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 1 to 7. Westport Conn., Technomic 1971 to 79.
5. *Frisch, K. C., L. P. Rumao*: J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. C 51 (1970) 103.
6. *Windemuth, E.*: Kunststoffe 57 (1967) 337.
7. *Kittel, H.*: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Vol. 1, Sect. 2, Berlin/Oberschwandorf, Verlag W. A. Colomb 1973.
8. *Gmitter, G. T., H. J. Fabris, E. M. Maxey* in *K. C. Frisch, J. H. Saunders (Publishers)*: Plastic Foams, Sect. 1 and 2 New York, Marcel Dekker, 1972.
9. *Carlin, R. B., N. E. Shakespeare*: J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 876.
10. *Kuryla, W. C., F. E. Critchfield, L. W. Platt, P. Stamberger*: J. Cell. Plast. 2 (1966) 84.
11. *Kahr, K.-H., J. W. Zimmermann*: Makromol. Chem. 58 (1962) 75.
12. Rubber Chem. and Technol. 45 (1972) 1467.
13. German Patent 2 513 815 (1975) Bayer AG.
14. German Patent 1 152 536 (1963) Bayer AG.
15. US Patent 3 304 273 (1967) Union Carbide.
16. *Otsu, T., S. Aoki, M. Imoto*: J. Polym. Sci. B-2 (1964) 223.
17. German Patent 2 324 134 (1973) Bayer AG.
18. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 14, 232, Vol. 15, 633. Weinheim, Verlag Chemie, 1977/78.
19. *Uerdingen, W.*: Farbe Lack 82 (1976) 595.
20. *Fleiter, L., M. Dislich*: Farbe Lack 80 (1974) 217.
21. *Farkas, A., G. A. Mills*: Catalytic Effects in Isocyanate Reactions. Advances in Catalysis, Vol. 13 393ff. New York, Academic Press, 1962.
22. *Arnold, R. G., J. A. Nelson, J. J. Verbanc*: Chem. Rev. 57 (1957) 47.
23. *Lyons, J. M., R. H. Thompson*: J. Chem. Soc. (1971) 950.
24. *Twitchett, H. J.*: Chem. Soc. Rev. 3 (1974) 209.

25. Joel, D., G. Behrendt: *Plaste Kautsch.* 23 (1976) 162, 177.
26. US Patent 3 154 522 (1962) Air Products.
27. Taub, B., C. E. McGinn: *Dyestuffs* 42 (1958) 263.
28. Ulrich, H.: *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*. New York, Academic Press, 1967.
29. Lyman, D. J., N. Sadri: *Makromol. Chem.* 67 (1963) 1.
30. Ozaki, S.: *Chem. Rev.* 72 (1972) 486.
31. Uhlig, K., J. Kohorst: *Kunststoffe* 66 (1976) 616.
32. Fabris, H. J. in K. C. Frisch and S. L. Reegen (Publishers): *Advances in Urethane Science and Technology*. Vol. 6, 173. Westport Conn., Technomic, 1978.
33. Mueller, P., et al.: *Angew. Makromol. Chem.* 65 (1977) 23.
34. Reilly, C. B. M. *Orchim*: The Dissociation of Ureas, Urethanes and Biurets. Symposium on Isocyanate Polymers, Am. Chem. Soc. Meeting 1956.
35. Pitts, J. J., P. H. Scott, D. G. Powell: *J. Cell. Plast.* 6 (1970) 35.
36. Jacobs, R. L., J. W. Long: *J. Elast. Plast.* 11 (1979) 15.
37. Martin, S. R. W., in C. J. A. Taylor and S. Marks (Publishers): *Paint Technology Manuals*, Part 3, Convertible Coatings. New York, Reinhold, 1962.
38. Dhein, R., L. Fleiter: *Farbe Lack* 79 (1973) 957.
39. Koch, H.-J.: *Melliand Textilber.* 51 (1970) 1313, 52 (1971) 1094, 53 (1972) 1272.
40. Koch, H.-J., G. Melandri: *Melliand Textilber.* 53 (1972) 984.
41. German Patent 2 302 564 (1973) Bayer AG.
42. German Patent 2 149 836 (1971) German Patent 2 515 766 (1975) Bayer AG.

3.4 添加剂和辅助材料

由于异氰酸酯基的内能高，因此可由上述基本原料，在不加添加剂或辅助材料的情况下直接制备聚氨酯。但某些泡沫体的制造则是例外，除了化学物料外，某些胶体化学物质对工艺过程起着重要的作用，故还需要使用表面活性剂。制造聚氨酯有各种各样的要求，因而几乎在任何情况下都必须使用添加剂及辅助材料，例如：通过添加填料和增强剂，可以不断扩大聚氨酯在工程材料方面的应用，而且通过添加合适的阻燃剂还使它可作为绝缘材料使用。添加剂及辅助剂最重要的作用是根据应用要求调节聚氨酯反应速率。必要时，还需对不同的竞争反应加以特殊的影响和控制。甚至还有必要使用防老剂，阻燃添加剂，颜料，填料，脱模剂，染料，杀虫剂及封闭剂。

3.4.1 催化剂

反应速率不仅受原料温度和结构的影响，也受相应的催化剂的影响（见2.1.1.1）。由于异氰酸酯反应的多样性，所以，为使所需要的聚合物结构单元获理想的得率，要求催化剂有最高的专用性。催化剂也影响技术工艺参数，例如反应混合物的流动性，表皮区的生成，孔隙的生成，尤其重要的是成品的物理性能等。为调节同时发生的出料反应，采用复合催化剂是必要的，而且它还起重要的协同作用。从催化剂的结构来看，它们之间的区别是：有些能进入到聚合物基体中，有些则不能。就反应机理看，反应性催化剂与交联剂有关（见3.4.3）。对高分子量反应性催化剂来说，多元醇的特性占优势（见3.1.1）。

3.4.1.1 反应动力学术语

有关异氰酸酯反应动力学及催化作用的文献颇多^[1,2]。原则上，只要有一定的亲核或亲电特性，足以使异氰酸酯基从共振稳态（见2.1）转变为高能过渡态的物质，均可用作催化剂，而且必须存在能促进高能过渡态稳定的空间化学条件。表3-9^[3]指出：作为催化剂活性量度的叔胺碱性强度，可以用氨基N上电子对的空间效应表示。

实际上，亲核性催化剂基本以碱类（叔胺，弱酸盐）为代表。亲电性催化剂则以有

表 3-9 叔胺的碱性和空间化学效应对其催化活性的影响
(Ph-NCO + 1-丁醇, 在甲苯溶液中, 40°C) [3]

催 化 剂	pka	相 对 活 性
	10.8	0.086
	5.29	0.25
	7.70	0.68
	10.65	3.32
	9.8	4.15
	8.6	23.9

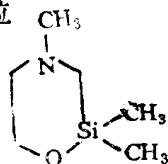
机金属化物为代表。此外, 某些亚磷化合物 (膦, 磷啉氧化物) 对于聚碳化二亚胺结构的生成具有特殊的意义 (见 2.1.1.2)。表 3-10 概括了工艺上重要的催化剂 [4, 5]。

表 3-10 市售的重要 PU 催化剂的结构特性

	$n = 2 \sim 6$ 及更高 $m = 2 \sim 3$ $l = 0 (m=0) \sim 4$ 脂(环)族叔胺
	(环) 脂肪族氨基醚 某些情况下含杂原子
	$R_1 =$ 烷基 (通常为 C_4) ; 卤素 (很少见) $R_2 =$ 烷基 (通常为 $C_6 \sim C_{11}$) , 二价 ($R_1 = O$) 或四价锡的酯 (硫醇盐, 硫酯)
$R-COOMe$	$R_1 =$ 烷基 $Me =$ 碱金属 (常见)

图3-3示出了胺-锡催化剂利用协同效应调节反应动力学的例子^[6]。表3-11示出通用催化剂的相对活性与其浓度和协同作用的关系。

下面这种类型的化合物^[7]在聚氨酯催化剂中有特殊的地位



它们不同于通常制造软泡用的叔胺催化剂，除了具有催化活性外，还显示表面活性剂的性质，使水易与其它反应组分相混溶。特别引人注意的是延迟型催化剂，它们的催化活性能延迟到所需的时刻——例如：模具完全充满或混合物完全涂布在平面上后，通过外部加热或混合物自身反应热显示出来。属于这一类的催化剂有环脲^[8]和有机汞化合物^[9]。

此外，用甲酸部分中和的多胺^[10]，作为半硬泡和模塑软泡的延迟型催化剂具有一定的意义。

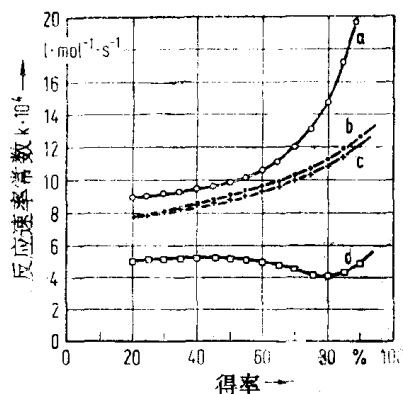


图 3-3 用二甲基环己胺与二乙基二氯化锡摩尔比(1:1)共同催化时，氨基甲酸酯的反应速率常数，协同催化作用的实例^[6]

a—胺+锡催化(测定值)；b—胺+锡催化(计算值)；c—锡催化；d—胺催化

表 3-11 典型市售催化剂的相对活性与浓度和协同作用的关系^[2]

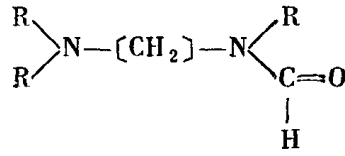
催 化 剂	浓 度 %	相 对 活 性
不加催化剂	—	—
TMBDA ^①	0.1	56
DABCO ^②	0.1	130
TMBDA	0.5	160
DBTA	0.1	210
DABCO	0.2	260
DABCO	0.3	330
SnOct ^④	0.1	540
DBTL ^③	0.5	670
DBTL+TMBDA	0.1+0.2	700
SnOct+TMBDA	0.1+0.2	1000
DBTL+DABCO	0.1+0.2	1000
SnOct+TMBDA	0.1+0.5	1410
SnOct+DABCO	0.1+0.5	1510
SnOct	0.3	3500
SnOct+DABCO	0.3+0.3	4250

① TMBDA=四甲基丁二胺。

③ DBTL=二丁基二月桂酸锡。

② DABCO=1,4-重氮-(2,2,2)-双环辛烷。④ SnOct=辛酸亚锡。

从工厂卫生角度看, N-酰化胺^[11] 作为微臭型催化剂对泡沫体的生产是很有价值的:



两性的硫离子代表新一类的无臭催化剂, 对脲的生成有特殊的影响^[12]。

聚氨酯反应动力学概述中所提到的各种术语及测量方法来自工厂实践及对宏观现象的观察, 并基于下列与时间有关的各个阶段。

混合时间 (mixing time, string time) 是指混合各种组分所持续的时间。

乳白时间 (cream time, gel time, starting time) 是指从混合过程开始到能目视到变化或到反应混合物粘度明显升高所经过的时间。

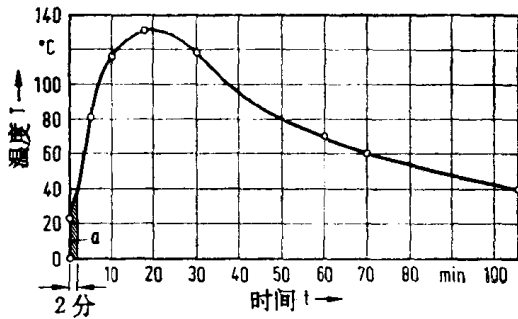


图 3-4 一种特殊应用的PU反应可达到的量值范围
例: 275克PU硬泡的制备, 表观密度 22kg/m^3
a—搅拌与不粘时间区

升起时间 (setting time, curing time) 是指从混合开始到泡沫终止升起的时间。

熟化时间 (setting time, curing time) 是指从混合开始到该加聚产物不再能流动时所经过的时间。根据生产过程和制品的不同, 测定熟化时间的标准也不相同。图 3-4 指出: 在熟化时间内, 反应并非终止。因此, 在总反应时间内熟化时间只占很小一部分。由于反应历程的复杂性, 实践中可以使用大量不同的术语来表示 (“后加压时间”, “不粘时间”, “纤维化时间”, “可拔拉时间”)。

脱模时间 (the mold release time) 是指从组分混合到最早能取出成型部件的时间间隔。

最后熟化时间 (final curing time) 是指从开始混合到成型部件最后熟化的时间间隔。根据产品和工艺的不同, 这段时间相差很大 (数小时, 数天, 数周, 见第5章)。

3.4.1.2 NCO/NCO反应催化剂

异氰酸酯催化二聚化生成脲二酮, 碳化二亚胺, 以及目前还不太重要的线性聚合成聚酰胺等反应, 已在2.1.1.2和3.3.2.2中作了介绍。异氰酸酯三聚化反应对制造固体和泡沫体聚氨酯具有相当重要的意义。

异氰脲酸酯结构赋予聚氨酯以较高的耐热性能, 使原有的阻燃性也得到提高。因为用纯的多异氰脲酸酯制得的产品很脆, 故在实际应用中, 几乎完全采用PIR/PU复合制品^[13]; NCO/OH与三聚化两种反应同时发生, 所以必须用催化剂加以控制^[18~16]。表 3-12 收集了各种不同结构类型的三聚化反应催化剂。

除了下面示意图所示的曼尼斯 (Mannich) 碱之类胺催化剂外:

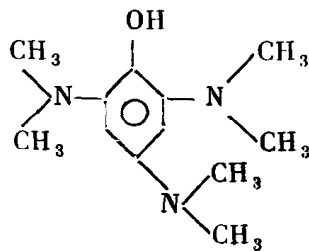
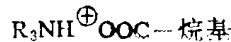


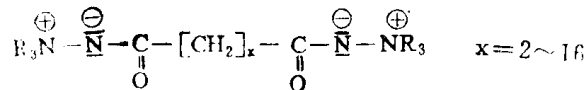
表 3-12 三聚化催化剂典型结构

$R_1R_2R_3N$ R_3P $R-OMe (Me=Z, B碱)$ Me_xO_y $RCOOMe \quad Me=K, Na, Ca, Fe, Mg, Hg, Ni, Pb, Co, Zn, Cr, Al, Sn, V, Ti$ $R-Me-Me=Zn, Si, Sn, Pb, Sb$ R_2Me R_3Me 有机, 无机路易斯酸 胺-环氧化物 胺-亚烷基碳酸酯 胺-酰亚胺	胺 磷 羟氧基金属化物 金属氧化物 羧酸盐 有机金属化物 金属螯合物 氢化物 酸 复合催化剂
--	---

还采用低级脂肪酸碱金属盐类(见2.1.1.2)和大量特殊的复合催化剂。除了部分中和的胺^[10]以外, 还有一些已知胺、完全被长链脂肪酸中和的羧酸季铵盐^[14]



以及特殊的具有三甲胺乙内脂结构的胺-亚胺:



3.4.1.3 NCO/OH 反应的催化剂

商业上最重要的具有Zerewitinoff 活性氢的化合物是多元醇(见3.1)。它们与异氰酸酯反应的活性视多元醇中伯、仲OH基含量、氧化乙烯嵌段的分布以及分子量而异。空间位阻也起一定的作用。除了基本异氰酸酯外, TDI和MDI(见3.3.2)和脂肪族异氰酸酯(IPDI)也都很重要。在传统的PU应用中(块状泡沫, 铸塑弹性体), 使用各种早已为人们所熟知的催化剂(三烷基胺, 过烷基化的脂肪族多胺, 重氮二环辛烷, 辛酸亚锡, 二月桂酸二丁基锡, N-烷基吗啉等)(表3-10)。

新的聚氨酯应用, 例如: 冷熟化(块状模塑泡沫体和整皮泡沫(RIM工艺)与先进的机械工艺相结合, 对催化剂提出了特殊的要求。

随着聚氨酯模塑制造工艺, 尤其是RIM工艺的发展, 导致许多专用复合催化剂的发展。软质泡沫体, 特别是冷熟化泡沫体中, 烷基胺与叔胺/锡催化剂一起用作内构型复合催化剂, 用量较大, 起交联剂作用(见3.4.3)。图3-5示出了某种内构型(built-in)催化剂的伯、仲羟基对软质泡沫体升起时间的影响^[17]。除了氨基基外, 还有双(2-二甲基氨基乙基)醚:

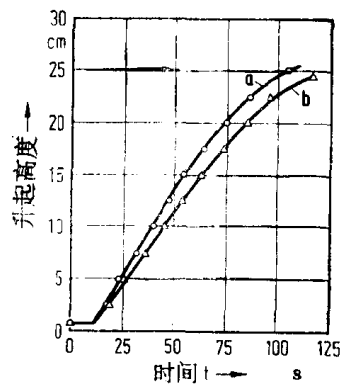
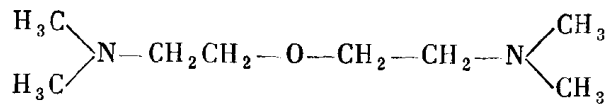


图 3-5 “内构型”催化剂(0.0135 mol) 中伯、仲羟基对软质泡沫体升起时间的影响^[17]

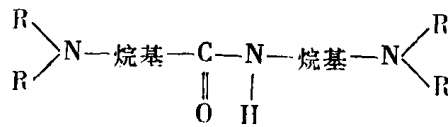
a—二甲基-乙羟基胺; b—二甲基-2-异丙羟基胺



也是一种对NCO/OH反应及NCO/H₂O反应具有最高活性的催化剂^[18]。最终产品的性能不仅取决于催化剂的种类,而且也取决于其它加入量。例如,不同锡催化剂对HR泡沫体压痕硬度、抗张硬度^[19]、疲劳性能^[20]的影响以及胺催化剂(NMM, TMBDA, DABCO)对硬泡压缩强度的影响^[21,22]均作了研究。

最近的研究结果有助于了解软质PU泡沫体生成动力学及其对催化剂^[23]和NCO-H₂O^[24]反应的依赖关系。

在硬质泡沫体中,复合催化剂(如叔胺/烷羟基胺)已有市售。这种催化剂注重改进含卤素多元醇配方的贮存稳定性。奎宁环(Chinuclidin)衍生物按理应适合于硬质泡沫体,但实际上却特别适合于低密度泡沫体^[4]。胺-酰胺的结构:



对半硬质泡沫体特别有效^[25]。

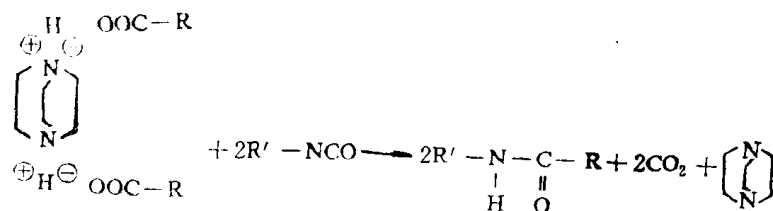
在硬质和半软质整皮泡沫体配方中,以胺-锡催化剂为主。因此,一方面使用惯用的叔胺,有时用四甲基胍,而另一方面则使用辛酸亚锡,常用DBTL。通过对系统中胺-锡催化剂的调配,可使从流动到熟化的时间与升起时间的比率最佳化,以便缩短脱模时间。对于这种反应,可以单独使用胺催化剂,也可以使用锡催化剂。

铸塑型弹性体常用胺和金属化合物为催化剂。除用有机锡化合物(见上述),也可用铝、锌、钙、镁的辛酸盐和环烷酸盐^[4]。在某些冷热化铸塑弹性体中采用对硝基苯酚基为催化剂^[26]。

3.4.2 阻聚剂

异氰酸酯反应的抑制剂不象催化剂那样为人们所熟悉。这种抑制剂可能是Brönstedt酸,也可能是路易斯酸,能阻止质子转移到异氰酸酯基上(见2.1.1.1)。如HCl、苯甲酰氯、对甲苯硫酸等作为抑制剂。以ppm为单位加到异氰酸酯中这些物质在高活性多元醇或胺与异氰酸酯制备预聚体的反应中起着重要的作用。

文献[3]认为,抑制效应如有机酸与胺的结合是按下列机理进行的:

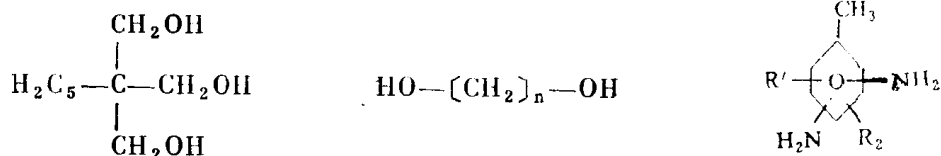


该酸与异氰酸酯在初始阶段发生反应生成酰胺和CO₂,反应混合物的乳白时间增长,叔胺对NCO/OH反应总的的影响似乎仅发生在反应最后阶段。

异氰酸酯中痕量酸的催化作用参见^[22]铜、锌化合物(通常存在于生产设备中)是已知的不良阻聚剂,因为它们能与胺活性剂生成络合物。

3.4.3 交联剂及扩链剂

活泼的低分子量多官能团化合物与异氰酸酯共同使用时起交联剂及扩链剂的作用。它们影响聚氨酯硬段和软段的关系并从而影响产品的最终性能(见2.2),所以聚氨酯配方中要用交联剂及扩链剂。广为熟悉的应用是:弹性冷熟化泡沫体,硬泡和整皮泡沫体以及弹性体。二官能团化合物基本上作扩链剂,而多官能团化合物则作为交联剂:



扩链剂能与过量异氰酸酯进行二次反应,生成脲基甲酸酯或缩二脲结构而成为交联剂。硬段之间的氢键形成物理交联的情况也值得注意。

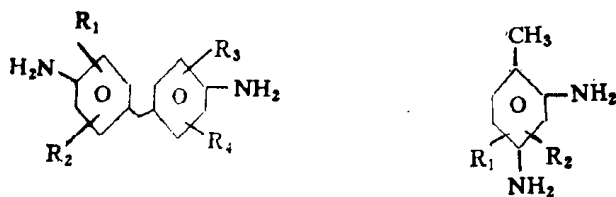
含-OH或-NH₂官能团的交联剂及扩链剂具有实用意义。聚氨酯橡胶通常是利用加入硫磺或过氧化物按另一种反应机理进行交联的。

3.4.3.1 醇类

乙二醇、1,4-丁二醇、对苯二酚是重要的商品。1,4-丁二醇是弹性体最重要的扩链剂。一种硬度极大的弹性体是用2,3-丁二醇为主体的异构混合物制得。铸塑型弹性体以及PU橡胶也可使用对苯二酚。文献〔27〕系统地研究了短及中等链长的二元醇(C₂~C₁₂)对聚氨酯弹性体性能的影响。为制得不同等级硬度的产品,将甘油、三羟甲基丙烷,偶尔也用山梨糖醇为交联剂与扩链剂一起混合使用〔28〕。

3.4.3.2 胺类

伯、仲二胺及多胺能用作交联剂及扩链剂。脂族-脂环族多胺混合物已作为交联剂用于冷熟化模塑泡沫体的配方中〔29〕。在形态学研究中,将乙二胺及联胺用作扩链剂〔30〕。由二氨基二苯基甲烷或间环己烷二胺等结构衍生而来的芳胺比其它胺类具有更重要的意义。



3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(MOCA)

是人们最熟悉的产品〔31〕;邻位取代的氯原子能有效地降低其反应活性,在邻位引进非卤素取代基也能影响芳胺对异氰酸酯的高反应活性〔32~34〕。

用作交联剂的烷羟基胺无论从分子结构还是催化参数考虑,均具有特殊的地位(见3.4.1.2)。

3.4.3.3 特殊交联的机理

聚氨酯橡胶中,除了已知的带有脲二酮二异氰酸酯的-OH基预聚体以外,还采用游离基交联剂(见3.3)。

通过在预聚体中引入不饱和单元,可能发生与橡胶硫化反应类似的硫交联,在过氧化物交联剂中,优先选用二异丙基苯甲醇,以己二酸、MDI为原料的聚氨酯,通过MDI的CH₂基或通过己二酸的α-CH₂基形成交联〔35〕。

3.4.4 表面活性剂

表面活性物质(表面活性剂)在聚氨酯泡沫体制造中起着重要的作用,表面活性剂应通过乳化能力将所有反应组分良好地混合,而且应该使生成的泡沫稳定而均匀,从而决定泡沫体基本物理性能。各种乳化剂的作用相对说来并非是专一的,而泡沫稳定剂则与之相反,是根据基本原料专门加以选择的。表面活性剂有极性产品与非极性产品之分。在极性表面活性剂中,则是根据离解后生成的离子基团是带负电还是带正电,来区别是阴离子型还是阳离子型。

3.4.4.1 乳化剂

聚氨酯泡沫体制造过程中,必须注意使水良好地分散到外层的油相中。只有这样,才能使水-异氰酸酯以均匀的发泡速率进行反应,生成泡沫体。加入助剂可以促进乳化作用,降低欲乳化两相间的表面张力^[36]。许多油包水乳化剂影响聚酯和聚醚的表面张力,起泡沫稳定剂的作用(见3.4.4.2)。

具有单纯乳化活性的化合物是酚类与不同数量环氧乙烷的非极性反应产物。

在制造以聚酯和聚醚为原料的多孔和非多孔聚氨酯过程中,常存在因两层油相不互溶而引起的困难,故必须加以混合。为此采用能聚集在界面的特殊无机乳化剂。用膨润土和漂白土能得到最佳效果。

3.4.4.2 泡沫稳定剂

泡沫稳定剂是制造聚氨酯泡沫体的相当重要的助剂。

尽管进行了大量的研究^[38~42],但泡沫稳定剂对泡沫体,特别是聚醚泡沫体生成的作用机理,尚不完全明了。泡沫稳定剂的作用是在泡沫升起至熟化期间,通过表面张力防止泡沫的热力学非稳态出现。泡沫稳定剂降低原料混合物的表面张力,因而对整个体系也起乳化作用。

泡沫稳定剂的一个特殊作用是在界面形成单层表面活性剂。该活性剂层比本体相有较高的粘度,因而表面弹性增加,使得正在膨胀的泡沫气泡得以稳定。泡沫稳定剂的表面活性越大,该单层的膨胀性越大,即浓度低时,表面张力降低也很多。在泡沫升起终止时,泡孔打开,物料穿过泡孔膜流入泡孔稜(strand)。此时,泡沫稳定剂的作用特别重要。

已证实,含有磺酸基的表面活性剂是制造聚酯型泡沫体的良好稳定剂。典型的代表是磺化了的蓖麻醇酸钠盐及土耳其红油,这些化合物的混合物对于环氧乙烷含量至少为75%的聚硅氧烷-聚氧亚烷基共聚物具有良好的稳定性^[43]。稳定剂的种类对泡沫体的物理性能有不同的影响。

聚醚泡沫体用的稳定剂,毫无例外,都是水溶性的聚醚硅氧烷,它们是聚二甲基硅氧烷与环氧乙烷和环氧丙烷共聚物的反应产物。烃类表面活性剂对聚醚无影响,聚醚在该介质中的溶解度太大,分子的疏水部分对聚醚与对水具有同样的表面张力,因而无表面活化效应。

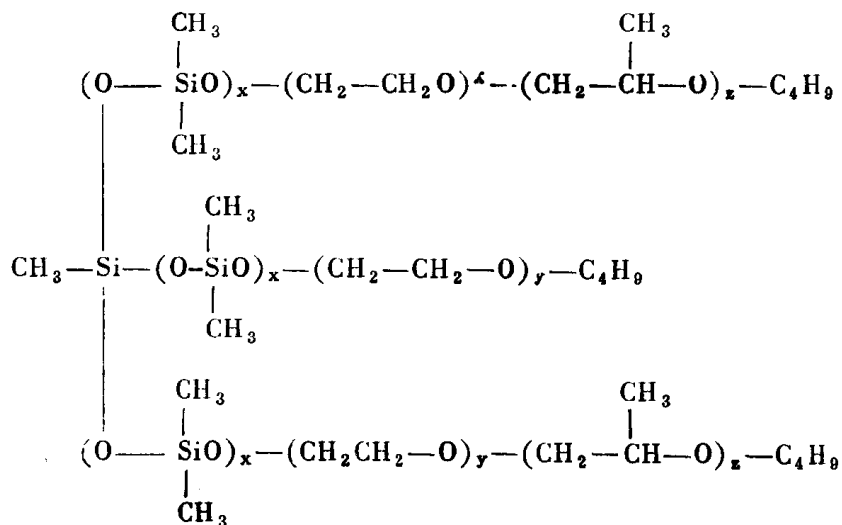
聚醚硅氧烷也就是聚硅氧烷-氧亚烷基嵌段共聚物,这些产物的区别之一是有的可水解,有的不可水解。这是由于分子中聚硅氧烷与聚醚部分间的键不同造成的。

Si—C键不可水解,而Si—O—C键是可水解的,就泡沫稳定作用本身来说,这种键并不重要,但它能造成间接的影响。假如泡沫稳定剂,叔胺催化剂,和水的混合物储藏一段时间后, Si—O—C键会水解而使产品失去稳定泡沫的性能。

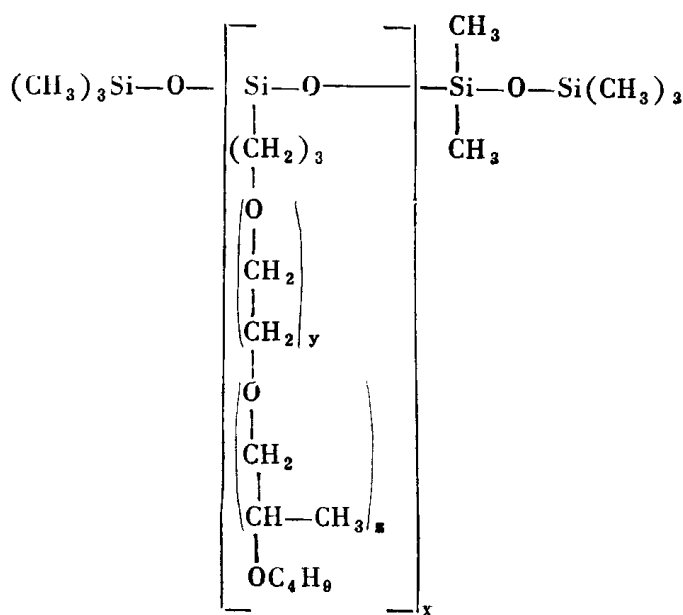
线性和有支链的聚醚-硅氧烷泡沫稳定剂原则上都可使用,但由于支链型有更好的稳定

性，在市场上已经普及。端基改性型 (A) 及具有悬挂结构的产物的区别在于后者的主链或含有聚硅氧烷 (B)，或是烃类聚合物 (C)^[40]。

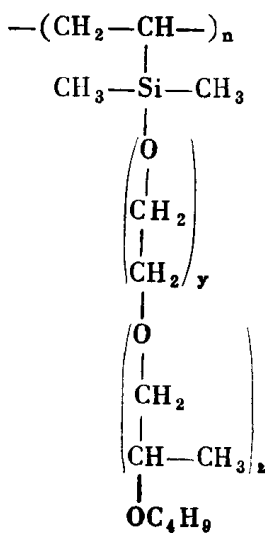
(A) 具有 Si—O—C 键的端基改性聚醚硅氧烷



(B) 具聚硅氧烷骨架及 Si—C 键的悬挂型聚醚硅氧烷



(C) 具 C—H—聚合物骨架及 Si—O—C 键的悬挂型聚醚硅氧烷



聚醚硅氧烷可以通过分子量、官能度及聚醚共聚物等方面加以改性,为了满足不同的生产要求,这些参数可以利用特定的稳定剂来改性。这样做是必要的,因为在实际中,使用的是环氧乙烷含量不同和分子量不同的各种聚醚,因而泡沫稳定剂的活性是很基本的特性。

泡沫稳定剂对于软质聚氨酯泡沫体的空气渗透率、压缩变形及硬度有很大的影响。平顶发泡块状泡沫的制造中,因为有特殊的流变性,故要求使用经过选择的泡沫稳定剂^[44]。近来,通过实验发现:许多阻燃型聚醚软质泡沫体的燃烧程度与所用泡沫稳定剂的数量和种类有着极密切的关系^[45,46],虽然它们的相互关系至今尚未完全从理论上搞清楚,但可通过实验开发适合于这些泡沫体的特殊稳定剂^[46,47]。

3.4.4.3 泡孔调节剂

泡孔调节剂是影响泡沫混合物表面张力特性的助剂,主要起消泡剂的作用。它们以单独或复合的形式加到泡沫混合物中,作为泡沫稳定剂的抵销剂。已商品化的重要产品以甲基聚硅氧烷为基,这些产品能通过它们的分散性把泡沫稳定剂从泡沫体膜中驱出,从而使泡孔全部或部分地失去稳定。在特殊应用中,消泡效应的最佳化要求有相当熟练的技术。

如果在普通的聚酯型PU泡沫混合物中加入低浓度的甲基聚硅氧烷,则生成具有粗泡孔结构的泡沫体,这种效应是由于许多小泡塌泡的结果。由于甲基聚硅氧烷在不溶性固体物料(如硅藻土^[48])表面上的吸收作用,使聚醚泡沫体造成局部塌泡,得到具有天然海绵状结构的泡沫体。

泡孔调节剂对于冷熟化泡沫体制造工艺有重要意义。在缺少常用泡沫稳定剂的情况下,可通过交联剂,交联催化剂及泡孔调节剂之间的相互作用,制得稳定的、高回弹无收缩性的泡沫体。已证明某些苯基甲基聚硅氧烷^[49]和聚硅氧烷嵌段共聚物^[47]是特别有效的泡孔调节剂,它们在泡沫体系中的作用十分特殊。

3.4.5 发泡剂

发泡剂的作用对泡沫体制造是必要的,已在2.1.2中述及。

表3-13列出了最重要的发泡剂及其对聚氨酯制造有决定性影响的性质^[50]。

表 3-13 物 理 发 泡 剂

发 泡 剂	沸点(°C)	凝固点(°C)	临界温度(°C)	密 度, 20°C (g/cm ³)	蒸气压(bar ^① / 30°C)
CF ₂ Cl ₂ (R-12)	-30.0	-115	112	1.328	7.434
CHCl ₂ F(R-21)	+8.9	-135	178	1.366(25°C)	2.156
CCl ₃ F	+23.9	-111	198	1.490	1.261
CH ₂ Cl ₂	+39.8	-96.7	235	1.3266	0.689
CCl ₂ F-CCl ₂ F(R-113)	+47.6	-36.5	214.1	1.582	0.542

① 1 bar=10⁵Pa.

3.4.5.1 化学发泡法

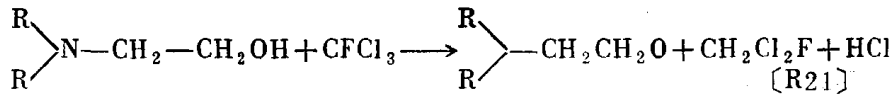
NCO/OH反应生成的气体产物——二氧化碳,是软泡制造中最早、最重要的发泡剂。用二氧化碳发泡生成开孔率极高的泡沫体。

3.4.5.2 物理发泡法

闭孔硬质泡沫塑料的制造绝大多数用一氟三氯甲烷(R11)。二氟二氯甲烷(R12)常与

R11混合用于沫状发泡，这两种氯氟烷烃（CFA）由于具有相当低的导热系数和合适的低沸点而显示其特有的优点。

超软型泡沫体，用R11与CO₂为复合发泡剂^[51]。R11型发泡剂用于贮存稳定的双组分体系，起辅助稳定的作用。这些R11稳定剂在含有烷基胺的配方中能防止下列反应：



生成的反应物能扰乱泡沫反应^[52]，CFA除了具有工艺上的优点外，还是一种熟知的操作安全物质^[53]。二氯甲烷在半软泡配方及整皮泡沫体系中的使用已有很长的历史；二氯甲烷用作软泡发泡剂的质量规格过去曾有研究^[54]，它的使用取决于二氯甲烷的纯度（氨基甲酸酯级）。根据美国资料报道^[55]，在整个软质块状泡沫体的制造中，有一半以上使用二氯甲烷为助发泡剂。在软质模塑泡沫体中，用量不能太多（每个配方加2~5%，因为它会对模具中的压力产生不良的影响^[55]）。

最近进行的一些研究指出了CFA对同温层中的臭氧层的影响^[56]。这对那些反对用CFA作为气溶胶罐中发泡气体及作为冷却介质的意见有所抵制。但两种结论相持不下，目前仍处争论之中（见第十章）。

真正能代替聚氨酯发泡剂CFA的代替品，至今还不为人所知。最近有些刊物论述了聚氨酯用的各种非惯用发泡剂（例如：硝基烷烃，脲，氧噁烷，酰胺，活泼CH₂-化合物及硼酸）^[57]。

空气除了用作成核剂外，还作为机械起发的发泡剂。尤其在RIM体系中起着一定的作用。用作地毯底衬的沫状聚氨酯泡沫体是该技术的一个特例。在此应用中，要求用较大量的特种硅酮稳定剂（用量最高达5分）（见3.4.4.2）^[58]。

3.4.6 阻 燃 剂

聚氨酯象所有有机化工产品一样，是可燃的，但是在许多应用领域中则要求阻燃。由于各国的指导方针不同，故国与国之间的要求也不一样（见第十四章）。一般地说聚氨酯的有效阻燃机理可简单地归之于已普遍确认的塑料燃烧机理^[59]。燃烧率和火焰扩散率必须加以考虑。加入某些化合物可以改善原有产品的阻燃性能。这些化合物有的可结合到聚氨酯分子链内，有的则不能。含卤素和磷的化合物是阻燃剂的最好材料。加入增效剂可以明显地提高阻燃活性，增效剂本身并非阻燃剂。各种阻燃剂的作用机理不同，按照一般的观点，卤化物以气体形态起作用，它们通过燃烧，在链反应中以分子或卤原子干扰物的形式起作用。磷化物对聚氨酯起催化裂解作用。通过脱氢和脱水反应，生成炭化了的保护性表面。在工艺上具有重要价值的复合增效剂有卤化物/三氧化二锑，磷化物/卤化物，以及磷化物/氮化物。这类阻燃剂在实际着火条件下的有效性见第十四章。

对阻燃剂的主要要求是：能与原料和添加剂混合物相容，不会从成品中渗出；此外，对成型制品物理性能的影响应尽可能小；燃烧时生成极少量无毒性烟雾。在用于聚氨酯泡沫体时，一方面当在碱性环境中生成泡沫体时它应有足够的热稳定性，另一方面在着火时通过蒸发和分解作用应具有活性和有效性；最重要的是应有一个最佳的价格效率比。

含卤素阻燃剂的效率按下列次序递增：氟、氯、溴、碘。但是氟和碘化物目前在工业上并不重要。氢氧化铝是一种重要的阻燃剂，在180~200℃时，裂解放出水并变成氯化铝。它

们的有效性是以水的吸热裂解降低了系统热量这一事实为基础的，生成的水蒸气稀释聚合物裂解气，而且氧化铝形成一层绝热的保护层。金属-胺络合物也具有类似的效果，它们分解时放出氨气^[60]。

聚氨酯阻燃添加剂汇于表3-14。

表 3-14 非反应性阻燃添加剂结构特性

氯代烷基磷酸酯 (齐聚物)	有机溴化物
二甲基甲基磷酸酯	多磷酸铵
聚亚磷酸盐	

根据与非反应性化合物相同的原理，将反应型阻燃剂按结构排列，并将其中某些代表物收集在表3-15中。

表 3-15 反应性阻燃剂结构特性

二乙基-双-羟乙基-氨基乙基磷酸酯	二溴丙醇
新戊基溴-聚醚	二溴新戊基乙二醇
新戊基溴-己二酸酯	反-2,3-二溴-2-丁炔-1,4-二醇
三氯丁撑氧-聚醚	溴化聚醚

3.4.7 填 料^[61]

聚氨酯填料已有四十年的历史^[62]。从数量上看，碳酸盐类(白垩)及玻璃纤维填料最为重要，后者作为整皮泡沫(RIM工艺)的增强添加剂正日益受到人们的关注^[63]。

有机填料如植物废料(木材, 稻草, 果壳, 一年生植物等)作为增量剂加入, 以降低成本。其次, 则选择合成的有机聚合物作有机填料, 接枝和PHD多元醇即其中一例。这种多元醇是作为聚醚中的分散相加以制造(见3.3.1)。加入合成有机填料的目的在于改进性能而不是降低价格(见2.2.3.2及3.3.1)。

增加填料在聚氨酯中的用量主要是为了改善物理性能: 采用合适的填料, 能在相当大的温度范围内增加弹性模量, 增强对热破坏的稳定性, 降低热膨胀系数。

加工工艺的发展促进了填料的广泛应用。近代的装置允许加工MOHS硬度达5的填料而没有严重的磨损问题(见4.1)。不同的白垩和氧化钡型填料可用于软泡作地毯底衬以及用于弹性材料作体育场地及地毯底材^[64]。

表 3-16 1980年美国填料增量剂及增强材料在塑料中的用量
(以1000吨计) ①

炭 黑	28	矿物残渣填料	11
水合氢氧化铝	150	有机填料 ^②	104
碳酸盐	1,093	玻璃纤维	454
硅酸盐 (不包括石棉)	197	煤屑, 粒, 片	7
硅 胶	39	其它纤维 ^③	1

① 估计数。

② 包括果壳、谷类、玉米等。

③ 包括石墨纤维、芳酰胺纤维等。

在聚氨酯制品,尤其是高模量RIM制品中,目前仍广泛地研究玻璃纤维的使用^[65~50]。开展对玻璃纤维与PU基材料断裂机理的研究,能使产品的性能最佳化^[70]。

除了加入粗纱进行连续发泡外^[71],也可加入玻璃纤维与切断纤维。模塑发泡中,偶尔也用长度达1.5mm,细度0.1~300 μ m的切断纤维。但是人们还是愿意使用50~400 μ m的磨碎纤维。在最近的一项研究中,短玻璃纤维也用于以聚酯树脂片料吹膜化合物(SMC工艺)制成的PU聚酯胶片。使用5~300 μ m空心玻璃球改善硬质泡沫体的性能也为人们所熟悉^[72]。此外,还可加入大量的多孔玻璃球或陶土。

3.4.8 防老剂

象大多数天然和合成高分子聚合物一样,聚氨酯也容易被氧化。

聚酯型聚氨酯对水解比较敏感。由于老化,物理性能常受到不良的影响。芳族异氰酸酯制得的聚氨酯在光照下表面变黄,但这只是一种影响美观的老化反应。

聚氨酯的老化现象可通过改变分子结构及加入防老剂加以改进。

防老剂中最大的一类是抗氧剂,它们以百分之几的比例加入原料中,即可起阻滞聚氨酯热氧化的作用。防老剂的作用在于阻止由氧诱发引起的聚合物的断链反应,并分解生成的过氧化氢^[73,74]。加入空间位阻酚及芳族仲胺作防老剂,通过它与硫醚、亚磷酸盐、磷等化合物的协同作用能极大地增加防老化效果。

抗氧剂加到聚醚中,以阻止热氧化反应。它们基本上起两个作用:一方面在制造和贮存中,防止其受氧化侵蚀以稳定聚醚;另一方面,在泡沫体制造中,减少泡沫芯材变色和自然的危险(见第5章)。2,6-二叔丁基-对甲酚和4,4'-二叔辛基-二苯胺是特别有效的抗氧剂。光稳定剂^[75,76],如双-苯并噁唑,香豆素衍生物或双(苯、乙烯基)联苯用来改进聚氨酯的光稳定性。聚碳化二亚胺用作聚酯泡沫体和弹性体的水解稳定剂^[77]。

3.4.9 脱模剂

聚氨酯与其它材料的优异粘合性能,使其在粘合剂领域内获得广泛的应用(见第11章),这种性质在泡沫体模塑中是不利的,为了迅速顺利地取出泡沫体,必须使用脱模剂。如石蜡、肥皂或油品通过空气的压力注入开口模具中,脱模剂的有效性与其用量关系不大,主要取决于涂覆的均匀性。打开模具所必须的单位面积上的力可作为脱模效率的量度。为选择最佳脱模剂,对PU体系,模具材料种类、表面质量和几何形状等基本情况的了解具有决定性意义。在多数情况下,还必须通过试验来确定最佳脱模剂。

一般说来,脱模后的零件必须后处理,以除去粘附在其上的残留脱模剂。如果成型制品以后还需要上漆的话,这一措施更是必不可少的。使用脱模剂虽然必要,但它延长了生产周期,增加了模具内涂脱模剂的工序,而且又必须用机械方法或用溶剂将其除去。最近的目标致力于研究一种内脱模剂^[78]。

3.4.10 杀虫剂

聚醚型聚氨酯通常在实际应用时,不受微生物的侵袭,但在某些条件(温热,高湿度)下使用,容易受微生物侵袭。在这种情况下,需在聚氨酯制造过程中加入抗细菌、酵母或真菌的添加剂。常用的产品有铜-8-羟基喹啉,三丁基氧化锡及其衍生物。

3.4.11 着色剂和着色

大多数聚氨酯在光照下变黄，而机械性能却未发现任何明显的改变。变黄的原因是芳族多异氰酸酯生成的氨基甲酸酯键发生了光化学氧化作用。加入光稳定剂可明显地降低变黄的趋势（见3.4.8）。光稳定性聚氨酯可用脂肪族多异氰酸酯制备（HDI, IPDI等）。为生产有色聚氨酯，将无机或有机颜料与多元醇一起制成糊状物，并加到多元醇配方中。实践中，聚氨酯采用不同的方法着色。分散性、耐热稳定性、迁移稳定性、光稳定性以及耐气候稳定性都是判断颜料在聚氨酯中适应性的重要指标。从染料厂可获得大量不同的染料^[79, 80]。重要的无机着色剂有：二氧化钛、氧化铁、氧化铬、硫化镉、混合氧化物、铝酸镁、灯黑等。有机颜料来源于偶氮/重氮系染料，酞菁及二噁嗪。能溶解于多元醇和水的染料很少使用，因为它们会从制品中渗出^[81]。

另一种着色方法是在成品聚氨酯的表面涂色，即用光稳定的油漆，最好是用聚氨酯清漆涂覆在聚氨酯零件上。一种新的着色方法是在聚氨酯模塑之前，将涂料喷在模具表面，最后将漆好的零件从模具中取出（模内着色）^[82]。着色之后发泡及深度拉膜（deep drawn）也是表面涂覆的一种方法。

3.4.12 特殊添加剂

除上述助剂外，还有一些特殊的辅助添加剂。

具有增塑性能的化合物易使织物与聚醚软泡进行火焰层压（见5.1）。

由于聚氨酯在1MHz时的介电损失因子大于0.01，在高频交电场中能自身变热，所以可进行高频焊接。含极性基团的添加剂能改进焊接性能（见5.1）。

用粘合剂作添加剂时，虽然并不与聚氨酯混合，但涂于聚氨酯表面可以提高其与其它材料如：金属零件的粘合性能。特殊的聚氨酯分散体也经常与氨基硅烷结合使用，以适应这种要求^[83]。各种表面涂层的品种繁多，若要将它们牢固地粘合起来，必须使用各种特殊的粘合剂。

通常用于热塑性塑料如PVC的增塑剂，对热塑性聚氨酯并非必要。阻燃剂（见3.4.6）不利于聚氨酯的塑化，但通过添加交联剂可以抵销这种效应（见3.4.3）^[84]。

石蜡、肥皂、及其它产品可作为润滑剂或油剂少量地加入。它们常通过降低粘度来改善液体反应混合物的流动性，并使聚氨酯模制件容易脱模。润滑剂对注射模塑及挤出全反应型热塑性聚氨酯起加工助剂的作用。

聚氨酯用于劳保鞋、包装电子器件或电唱机支架时，要求大大地降低电阻。通过加入抗静电剂，如四烷基-烷基硫酸铵，可以很大程度地降低静电集结，它们与多元醇组分混合或加到异氰酸酯反应物中，表面电阻可降低 $10^8\Omega$ 左右。如果用合适的灯黑分散体对泡沫体进行后处理，表面电阻甚至能降低到几百个欧姆左右^[86]。加入水键合剂，可以提高已加入颜料的单组分聚氨酯漆的贮存稳定性。颜料中带入的水分最好通过加入甲苯磺酰异氰酸酯或沸石的办法加以键合掉（见第10章）。

3.4.13 运输、贮存、操作

制造聚氨酯用的助剂及添加剂种类繁多，由于篇幅所限，不能将所有产品都予以介绍。

所以，以下所述的只是一般性的提示。具体的资料需从制造厂或有关文献获悉。脂肪族叔胺或脂环胺用作催化剂具有特殊的生理活性，由于它们的分子量低，按一般的规律，会有很高的口服毒性。从工厂卫生学观点看，这些产物对皮肤和粘膜有明显的中到强的刺激和腐蚀性。它们具有特殊的气味，在浓度达到能引起刺激前，便向人们提出警告，严重时会引起眼睛粘膜和呼吸道发炎或烧灼。有好几种叔胺的MAK值已经确定。

烷羟基胺与低级脂肪酸碱金属盐的生理活性较弱，因为它们的挥发性低，故只需考虑其对皮肤和粘膜的刺激作用。

脂肪族叔胺应遵照腐蚀性药品的规定操作和运输。个别不溶于水的产物，可分为可燃的和对水有害的，应遵照可燃（V_bF）及水有害（VLwF）液体的贮存规定操作及运输。

这些催化剂一般装在铁或钢罐中运输或贮存。固体物料如重氮二环辛烷也是装在衬有聚乙烯的槽罐内供应。

有机锡显示低到中等口服毒性，实际使用中，偶尔会引起轻度局部炎症，主要可能是因皮肤吸收，应遵照与叔胺相同的贮存规则。

芳族、二或多元伯胺，作为交联剂和扩链剂（见3.4.3.2）显示特殊的生理活性（见3.5.3.2），使用过程中必须加倍小心，避免直接与皮肤接触。这类物质中的典型代表物，在操作和运输中，被列为有害物品。它们还能溶解于水，故还被列为水有害物，装在钢筒中运输和贮存。

低分子量二元醇，如乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇用作交联剂，有相当高的口服毒性，故乙二醇在使用中被认为是有害物质。1,4-丁二醇对皮肤和粘膜有较弱的刺激。

三或多官能团醇用作交联剂（见3.4.3.1）在实践中未发现具有生理活性。在运输和贮存这些扩链剂和交联剂时，必须除去钢、铝或塑料贮器中的水分。

在泡沫体制造和机械零件的清洗中要用各种高挥发性，化学活性完全不同的发泡剂及溶剂作为漆或粘合剂的稀释剂。个别产品的毒性不在此讨论。最重要的典型发泡剂及溶剂的技术安全数据及毒性等级列于表3-17。

表 3-17 发泡剂及溶剂等级及安全数据

发泡剂及溶剂	UN No.	闪点 °C		运输 GGVE ^①	等级 储藏 V _b F ^②	工厂 Arb Stoff ^③	MAK ^④ 值 工厂最大允许 浓度 ml/m ³
		DIN 51755	DIN 51758				
三氯氟甲烷	—	—	—	—	—	—	1,000
二氯甲烷	1593	—	—	6.1,61	—	有害	100
1,1,1-三氯乙烷	2831	—	—	—	—	有害	200
异醋酸丁酯	1213	18	—	3.1.a)	A1	高度易燃	200
醋酸乙酯	1173	-4	—	3.1.a)	A1	高度易燃	400
乙基乙二醇醋酸酯	1172	51	—	3, 3	A11	有害	50
对二甲苯	1307	25~30	—	3, 3	A11	有害	200

① 危险品管理规程—铁路。

② 可燃性液体管理规程。

③ 工厂危险物品管理规程。

④ MAK = Maximale Arbeitsplatzkonzentration.

所有发泡剂和溶剂对皮肤组织均有严重的脱脂作用。在某些情况下,可能存在经过皮肤的再吸收。

氟氯碳烷的吸入毒性低,MAK值相应就高。脂肪族氯代烷烃毒性大,故MAK值就较低。操作含溶剂的产品,对健康的危害程度基本上由溶剂性质所决定。但是对每种具体的情况,应收集有关资料,采取相应的工艺和工厂卫生保护措施。

参 考 文 献

1. *Herlinger, H.*: Struktur und Reaktivität der Isocyanate, Habilitationsschrift Univ. Stuttgart, 1970.
2. *Frisch, K. C., S. L. Reegen*: Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 1, 1. Stamford, Conn., 1971.
3. *Fondots, D. C.*: J. Cell. Plast., 11 (1975) 250.
4. *Plast. Techn.* 24 (1978) 132.
5. *Mod. Plast. Int.*, 56 (1978) 52.
6. *Thiele, L., R. Becker, H. Frommelt*: Faserforsch. Textiltech./Z. Polymerforsch. 28 (1977) 405.
7. German Patent 1 229 290 (1965) Bayer.
8. Japanese Patent 71552-66 (1966) San Abbot.
9. *Mohiuddin, G., D. Klempner, K. C. Frisch*: Elastomerics, 87 (1977) 41.
10. German Patent 2 812 256 (1978) Bayer.
11. German Patent 2 523 633 (1975) Bayer.
12. *Kresta, J. E., C. S. Shen, K. C. Frisch*: Makromol. Chem. 179 (1978) 527.
13. *Nawata, T., J. E. Kresta, K. C. Frisch*: J. Cell. Plast. 11 (1975) 267.
14. *Bechara, I. S., R. L. Masciolo*: J. Cell. Plast. 15 (1979) 321.
15. *Krest, J. E., R. J. Chang, S. Kuthirya, K. C. Frisch*: Makromol. Chem. 180 (1979) 1081.
16. *Bechara, I. S.*: J. Cell. Plast. 15 (1979) 102.
17. *Bechara, I. S., F. P. Carrol*: J. Cell. Plast. 16 (1980) 89.
18. Union Carbide Corp., 270 Park Avenue, New York, NY 10017, USA: Publication F-41622, Sep. 1967.
19. *Russo, R. V.*: J. Cell. Plast. 12 (1976) 203.
20. *Wolfe, H. W., D. F. Brizzolara, J. D. Byam*: J. Cell. Plast. 13 (1977) 48.
21. *Neet, T. E., S. L. Degisi*: J. Cell. Plast. 7 (1971) 195.
22. *Neet, T. E., S. L. Degisi*: J. Cell. Plast. (1973) 174.
23. *Thuijne, A. van, B. Zeegers*: J. Cell. Plast. 14 (1978) 150.
24. *Hauptmann, G., K. H. Doerner, H. Hocker, G. Pfisterer*, *Zellige und nichtzellige Polyurethane*, 617. München, Carl Hanser Verlag 1980.
25. German Patent 2 223 427 (1972) Bayer.
26. German Patent 1 262 586 (1966) Bayer.
27. *Critchfield, F. E., J. V. Koleske, G. Magnus, J. L. Dodd* in *K. C. Frisch, S. L. Reegen*: Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 2, 141. Westport, Conn., 06880 USA, 1973.
28. *Kollmeier, H. J., B. J. Klietsch, G. Krossmy, H. Schator*: Goldschmidt informiert No. 41 (1977) 32.
29. German Patent 2 103 730 (1971) Bayer.
30. *Bonart, R.*: J. Macromol. Sci. Phys. 2 (1968) 115.
31. *Wright, P., A. P. C. Cumming*: Solid Polyurethane Elastomers, 125. London Maclaren 1969.
32. German Patent 2 156 477 (1971) Bayer.
33. German Patent 2 622 951 (1976) Bayer.
34. German Patent 1 803 635 (1968) Bayer.
35. [31] 166.
36. *Heusch, R.*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 1975. 4th Edition, Vol. 10, 449. Weinheim, Verlag Chemie, 1975.
37. German Patent 2 341 294 (1973) Bayer.
38. *Hamann, H., G. Tschernko*: Plaste Kautsch. 26 (1979) 619.
39. *Kanner, B., E. D. Goddard, R. D. Kulkarni*: in [24], 647.
40. *Kanner, B., B. Prokai*: in [27], 221.
41. *Kanner, B., B. Prokai, C. S. Eschbach, G. I. Murphy*: J. Cell. Plast. 15 (1979) 315.
42. *Dubjaga, I. G., G. Titarowa, O. G. Turakanow, H. Hamann, G. Tschernko*: Plaste Kautsch. 26 (1979) 616.
43. German Patent 1 719 258 (1966) Union Carbide.
44. *Kanner, B., S. Drap, G. I. Murphy*: in [27], 701.
45. *Hüster, P. K.*: J. Cell. Plast. 10 (1974) 186.
46. *Kanner, B., S. Drap, G. I. Murphy*: in [27], 525.
47. *Rosemund, W. R., M. R. Sandner*: J. Cell. Plast. 13 (1977) 182.
48. German Patent 1 105 607 (1959) Bayer.

49. German Patent 2 232 525 (1972) Bayer.
50. Kali-Chemie AG: Kaltron-Taschenbuch, 6th Edition, Hannover, 1978.
51. Burt, J. G., D. F. Brizzolara: J. Cell. Plast. 13 (1977) 57.
52. Hoechst AG: Publication VT 03/80, 1980.
53. Ward, R. B.: J. Cell. Plast. 11 (1975) 313.
54. Sayad, R. S., K. W. Williams: J. Cell. Plast. **15 (1979) 32**.
55. Mod. Plast. Int. 56 (1978) 58.
56. Woods, G., in J. M. Buist: Developments in Polyurethane – 1, 88. London, Applied Science Publ., 1978.
57. Ashida, K., in K. Ashida, K. C. Frisch: International Progress in Urethanes, Vol. 2, 153. Westport, Conn. 06880, USA, Technomic Publ., 1980.
58. Marlin, L., A. J. Durante, E. G. Schwarz: J. Cell. Plast. 11 (1975) 317.
59. Troitzsch, J.: Kunststoffe 69 (1969) 557.
60. Pitt, J. J.: J. Cell. Plast. 7 (1971) 202.
61. Dominghaus, H.: Gummi Asbest Kunstst. 32 (1979) 294.
62. German Patent 913 474 (1941) Bayer.
63. Chem. Ind. 32 (1980) 457.
64. Schlumpf, H. P., H. J. Pfister: Gummi, Asbest. Kunstst. 33 (1980) 466.
65. Schulte, K. W., H. Boden, K. Seel, C. Weber: Kunststoffe 68 (1978) 510.
66. Chisnall, B. C., D. Thorpe: Kunststoffe 70 (1980) 288.
67. Liedtke, M. W.: J. Cell. Plast. 14 (1978) 103.
68. Gerkin, R. M., L. F. Lawler, E. G. Schwarz: J. Cell. Plast. 15 (1979) 51.
69. Metheven, J., J. B. Shortall: Europ. J. Cell. Plast. 2 (1979) 83.
70. Cotgreave, T., J. B. Shortall: J. Cell. Plast. 13 (1977) 240.
71. German Patent 2 307 490 (1973) Bayer.
72. Barber, E., J. Nelson, W. Beck: J. Cell. Plast. 13 (1977) 383.
73. Rek, V., M. Bravar: Kunststoffe. Fortschrittsberichte, Vol. 5, 107. Carl Hanser-Verlag, München.
74. Mathur, G., J. E. Kresta, K. C. Frisch, in K. C. Frisch and S. L. Reegen: Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 6, 103, Westport, USA, Technomic Publ., 1976.
75. Schollenberger, C. S., F. D. Stewart, in K. C. Frisch and S. L. Reegen: Advances in Urethane Science and Technology, Vol. 4, 68, Westport, USA, Technomic Publ., 1976.
76. Fabris, H. I.: in [75], 89.
77. Schollenberger, C. S., F. D. Stewart: in [2], 65.
78. German Patent 2 121 670 (1971) Bayer.
79. Bayer AG: Anorganische Pigmente, Publication, No. AC 13.701, 1975.
80. Mod. Plast. Int. 57, 1979, 48.
81. Katzschmann, R., C. Ripke: Kunststoffberater 10 (1979) 581.
82. Sternfield, A.: Mod. Plast. Int. 58, 1980, 24.
83. Dow Corning: Publication 03-023-03, 1969.
84. Wang, D. S. T.: J. Cell. Plast., 15 (1979) 144.
85. Gummi Asbest Kunstst. 6 (1980) 433.
86. Canespa: Publication, Hannover, 1978.

3.5 聚氨酯原料的工业卫生

3.5.1 多元醇与多元醇配方

大多数纯的多元醇若按规定使用，一般来说对人体健康是无害的。然而，以胺为基的聚醚可能对皮肤和眼睛有轻微刺激^[1]。多元醇配方中含有各种添加剂，在任何情况下，都不能认为这些添加剂是无害的（见3.5.3）。

使用多元醇基本上也应遵循操作一般化学品时所采用的各种预防措施。同时，建议阅读生产厂提供的小册子及安全数据表。

一些标准的急救措施也适用于多元醇：物料溅落到皮肤上时，应该用大量水洗去；不溶于水的多元醇，可用聚乙二醇400，如Lutrol除去；但由于健康原因，不允许用诸如丙酮或二氯甲烷之类有机溶剂清洗；多元醇溅入眼睛内时，必须立即用水彻底冲洗数分钟，然后送

医就诊。

3.5.2 异氰酸酯

异氰酸酯的强化学活性也明显地反映在生物环境中。在此环境中，特别是有催化剂存在时，NCO基、NH₂基和OH基反应，可使蛋白质发生变化，使酶失去活性，刺激感受体及破坏细胞^[2-5]。

相对地说，低浓度异氰酸酯刺激呼吸道圆柱形上皮（表3-18）。相反，只有当长期暴露在高浓度的异氰酸酯时，才对皮肤的鳞状上皮产生刺激。消化道与其上部的扁平上皮以及大量的消化液，对异氰酸酯有很强的耐受性。

当吸入或皮肤接触异氰酸酯时，不同异氰酸酯的毒性有很大的差异（见3.2.5），但化学活性与生物效应并非都是一致的。例如：芳族TDI的化学活性远大于脂肪族HDI，但HDI对皮肤刺激性更强；2,4-TDI异构体的化学活性远大于2,6-异构体，但2,6-异构体对呼吸道的刺激性更强^[6]。改性异氰酸酯的吸入毒性通常比单体异氰酸酯低，但HDI为基的各种产品则是例外^[7]。因为某些物质对健康的危害是由其毒性及暴露量两方面决定的，由于目前广泛使用的异氰酸酯的蒸气压都相当低，在大多数情况下的暴露量也都不高，故因吸入异氰酸酯而对人体造成严重危害的情况是不多的。而蒸气压相当大的那些产品，原则上只是在密封设备中进行工艺生产。若由于某些原因，异氰酸酯在生产过程中，以蒸气或气溶胶的状态逸出而且又不能安全地排出时，则必须使用防毒面罩。在喷涂聚氨酯涂料或生产单组分硬质泡沫体时，使用密封的容器显得更为重要。加热聚氨酯也能增加对人体健康的危害，例如：涂覆热的表面，用明火加热新涂布聚氨酯的干燥过程，焊接涂有聚氨酯的材料或用加热的聚氨酯体系涂覆金属丝等，均能产生有毒蒸气，会放出异氰酸酯以及生成诸如CO, CO₂, NO_x及HCN等挥发性燃烧产物。

目前对异氰酸酯代谢作用的了解甚少，某些发现表明，在吸入和/或皮肤接触后，可能产生一些吸收。至今尚未观察到异氰酸酯、多元醇、溶剂或添加剂毒性效应的协同作用。

完全反应了的聚氨酯就不再含有残留的单体，也不存在对人体健康的任何危害。如果聚氨酯尘埃在工作区的暴露量超过最高允许浓度（MAK）6mg/m³，它也象其它所有细小的惰性尘埃一样可能对上呼吸道造成物理性刺激（搔痒感和支气管炎）^[10]。

3.5.2.1 异氰酸酯的急性中毒作用

表3-18指出了有关吸入TDI的剂量与生物急性中毒作用的关系。

表 3-18 TDI的生物急性中毒作用（暴露时间：数分钟）

浓 度	
<0.02ppm	过敏者可能发生哮喘
>0.05ppm	鼻刺激；眼刺激
>0.1ppm	鼻腔与喉受轻度刺激
>0.5ppm	催泪；咽喉搔痒和灼烧
>1.3ppm	咳嗽；可逆转的支气管炎（达数小时）
>10ppm	不可逆转的支气管坏死；肺水肿
>50ppm	危及生命

某些过敏者即使暴露在低于MAK(0.02ppm)浓度的TDI中,也会有哮喘症状的反应。超过0.05ppm,一般可以用气味测定或辨认。这也适用于其它的异氰酸酯。但这种直感的测定方法并非是可靠的警告信号,因为当异氰酸酯能嗅到时,浓度已超过MAK值,此处已是危险之地了。当异氰酸酯与溶剂一起加工时,异氰酸酯的气味可能被掩盖。此外,延长异氰酸酯吸入时间会麻痹嗅觉器官^[11]。过度暴露后的其它症状有:眼睛灼热、流泪、流涕、咽红、喉部灼热、声哑(声带水肿引起),以及能引起咳嗽和支气管炎。极度暴露于异氰酸酯之后可能产生肺水肿。暴露时间达数小时后,症状加重^[11]。某些非特征性症状如:头痛、胸痛、胃痛、恶心、呕吐、体温上升现象也可能同时出现。

单纯因急性吸入异氰酸酯而致死的情况极少发生,在已知的某些早期死亡病例中,是因与其它的病症如:脑外伤^[12]或窒息^[13]等症并发而造成的。与异氰酸酯有关的占第二位的其它死亡病例是哮喘性肺病^[14]。经口腔、消化道摄入异氰酸酯不是工业暴露的重要途径(见3.5.2.3)。

皮肤持续暴露于浓的异氰酸酯溶液之后,会变色、变黑、发炎,也可能引起严重的组织损伤,这种情况只是在极差的工业卫生条件下才能发生。表3-19指出了各种异氰酸酯对皮肤及眼结膜的急性刺激作用。

表 3-19 各种异氰酸酯对皮肤及眼结膜的刺激作用

物 质	刺 激 作 用	
	皮 肤	眼 睛
改性异氰酸酯	忽 略	忽 略
MDI	轻 度	忽 略
HMDI	中 度	忽 略
TDI	高 度	高 度
IPDI	高 度	高 度
HDI	高 度	高 度
NDI	高 度	高 度

异氰酸酯短暂暴露在皮肤上,一般不会有危险(见3.5.2.3)。聚氨酯物料在皮肤上固化时,身体有不舒适感,但无危险,因为聚合物不会再溶解,所以必须通过机械方法将其从皮肤上剥掉。

3.5.2.2 异氰酸酯的慢性暴露

慢性吸入浓度超过MAK值的异氰酸酯,其症状与同样剂量急性暴露时相同。短时间重复暴露在高达1ppm浓度的异氰酸酯中,会导致眼睛灼烧、催泪、呼吸困难,并伴有胸部灼热、胸闷、呼吸短促及咳嗽等症状^[11]。但是,偶然也有经过一夜于次日晨咳出痰以后,症状有所减轻的情况。如果能及早确诊并采取预防措施减少进一步的暴露,则预后是良好的,否则能发展成严重的痉挛性哮喘并抑制肺功能。肺功能进一步抑制的结果能导致完全丧失劳动能力。可根据联邦德国职业病规定条例No.4302要求赔偿。

慢性吸入浓度低于MAK值的异氰酸酯,一般不会有损健康。自哈佛大学研究人员介绍了暴露在设定的低浓度异氰酸酯(<MAK值)环境中工人的肺功能疾病以来^[15,16],这一事实在许多刊物中,有过一段时间争论,由于各种原因,这些研究结果至今仍有争议^[11,17]。另一些作者报道在他们的研究小组内未发现有肺功能异常的情况^[18~22]。

对异氰酸酯有所谓支气管炎过敏症的人，比例不多。这些人对浓度低于 MAK 值的异氰酸酯反应有：流涕、胸闷、呼吸短促、喘息、干咳或支气管哮喘等。

这些人可分成下面几组：

①某些人的支气管系统原来就有“非特异性过敏反应”，普遍都患有慢性支气管炎或哮喘，他们对许多物理或化学刺激如：冷空气、灰尘、溶剂蒸汽等具有支气管收缩反应，故在与浓度非常低的异氰酸酯初次接触时也可能表现出上述症状。

②还有些人在经重复多次过度暴露后，慢慢地对异氰酸酯呈现“特异的过敏反应”。这些特殊的异氰酸酯过敏反应可能有不同的致病机理。其中一个机理是药理学上的性质如：cAMP抑制、 β -感受阻滞或胆碱酯酶抑制。另一些病中，似乎存在变应免疫机理，因为当用 RAST测定血浆时，发现有特异的IgE抗体生成。特异性过敏出现的频繁性取决于各种因素，其中最重要的因素似乎是工作场所的异氰酸酯浓度^[47]，而且似乎都是在异氰酸酯平均浓度 $>0.02\text{ppm}$ 时发生^[23,24]。有的文献指出：某些单体含量极低的改性异氰酸酯并不引起过敏^[25]。过敏性的严重程度有很大的波动，呼吸器官的病毒感染能加重过敏。在暴露后，过敏反应常会减弱。但是极少数病例中，会变成永久性支气管哮喘并逐渐丧失劳动力。

由慢性异氰酸酯暴露所引起的皮肤损害是极少的，到目前为止，已报道的过敏性接触湿疹或中毒性皮炎的病例尚不到50例^[26]。这个数字是值得注意的，因为在异氰酸酯使用量不断增加的情况下，已使用了30多年。而且据可靠估计，目前在工厂从事异氰酸酯操作人员已超过25万。双(4-异氰酸酯环己基)、甲烷(HMDI)及异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与其它异氰酸酯相比似乎是一种较强的皮肤致敏物，因而使用这些产品时的工业卫生条件特别重要。在与过敏反应有关的病例中，偶尔观察到嗜红白血球有暂时增加的现象^[11]。某些严重的偶然中毒会引起肺损伤^[27,28]，而未发现人体的基因损害或恶性肿瘤。但在做MDI致变试验中发现呈阳性反应。

3.5.2.3 保护性医疗措施

在暴露于异氰酸酯前，必须对工作人员进行适应性体格检查，这为以后的对照检查提供基准，并确认具有原发性非特异性支气管过敏症（如有慢性支气管炎或支气管哮喘）患者以及所谓的特异性反应者（具有枯草热或某些神经性皮肤病的人），不宜操作异氰酸酯。最初的体格检验应包括简单的肺功能试验如肺活量及强制一秒呼气流〔forced one-second expiratory flow(FEV₁)〕。但是没有任何试验可以预测某人是否会发展成为异氰酸酯过敏者。

对暴露人员进行体格检查（见上），以检验过敏性的进展是必要的。在初次暴露后应进行3~6月的检查，以后每年定期检查一次应该是足够了。若未发现呼吸道疾病，则有必要对体格再次检查。这些检查应包括简单的肺功能试验。联邦德国伯明翰(BG)雇员义务安全保险协会发布了使用这些体格检查的指南(规则G27)^[29]，许多医生领取了BG发给的允许从事这类检查的许可证。这些医生普及各地，他们的名字和地址可从BG的地区管理署中获悉。

在了解操作异氰酸酯对健康造成的危害时，掌握哪些人不适宜操作异氰酸酯以及致敏作用可能出现的早期症状等信息都是必要的。在工作时间或晚间反复出现呼吸短促或喘息，都应视为就医的理由，并向医生请教这些症状是否与异氰酸酯暴露有关。异氰酸酯制造厂提供的信息及包装标志是一种辅助性的指南。对怀疑是致敏性的病例必须仔细检查。单独的症状不是诊断的充分依据，必须进行特定的试验：用RAST法可检测血浆中IgE抗体^[30]，通过血浆中淋巴细胞cAMP试验，可以检测 β 受体的药物选择性^[31]。在严格控制的条件下吸入低浓度的异氰酸酯后，观察呼吸道是否发生哮喘反应，是验证人体致敏性的可靠方法^[32]。这

些检验是困难的，并非没有一点危险，因而应该在有医务监督的特定中心进行，这些特定中心地址可从异氰酸酯生产厂获悉。

如果存在过敏反应，则必须严格避免进一步暴露，已观察到许多病例对各种异氰酸酯有交叉过敏性^[26,33]，所以对某种确定的异氰酸酯过敏的患者将来也应避免与其它异氰酸酯接触。

急救措施：应立即从皮肤上擦掉异氰酸酯，然后须用大量水冲洗受损表面，若有可能用肥皂冲洗。如异氰酸酯溅入眼内，必须立即用足够的水冲洗数分钟，并以眼缓冲液作辅助冲洗，这是很可取的办法^[33]，然后应送医诊治。衣服上沾污异氰酸酯后，必须立该脱去。如吞咽了异氰酸酯，应饮用大量牛奶或水稀释，最好洗胃。同时还必须为这些急救措施提供适当设备。

吸入异氰酸酯后引起呼吸道刺激，应遵照吸入刺激物质的规则对症治疗^[34]，异氰酸酯哮喘性反应与其它原因引起的哮喘病的治疗方法相同。

3.5.3 添 加 剂

3.5.3.1 催化剂

因脂肪族叔胺呈碱性反应，故对皮肤和粘膜有腐蚀作用（在皮肤上留下灼烧疤痕）^[35]。其蒸气能引起眼睛肿胀（水肿）、损伤角膜，最初症状是眼球有牛顿环，呈淡蓝色混浊（晕轮效应）及蓝红色视症。轻度的角膜水肿能完全治愈，但严重的角膜灼烧可留下模糊的永久性斑痕及视力障碍^[36]。吸入这种催化剂可引起呼吸道刺激，偶尔也可能引起过敏，对皮肤也有同样的毒性作用，通过皮肤吸收是可能的，在某些情况下会引起肝和肾的损害^[35]。

二氨基四甲基丁烷对眼睛有一种不同的毒性作用，类似于阿托品，会引起暂时性的瞳孔放大而造成视力减退^[36]。

有机锡盐^[37]会通过接触、穿透皮肤和粘膜，可能引起局部性皮炎。如果长期暴露，可以预料，偶尔也会引起肝损害。烷基锡可使皮肤致敏。目前，有机锡化合物的MAK值，以锡计是0.1mg锡/m³。有机汞和有机铅化合物对中枢及末梢神经系统有毒性作用，汞化物也可引起皮炎。

短链脂肪酸的碱性盐有很强的腐蚀性。

3.5.3.2 交联剂

工业中用二或多芳香族伯胺作交联剂或扩链剂，具有特殊的医学意义。这是由于暴露在芳胺中能引起急性正铁血红蛋白的形成^[38]：红细胞的二价铁转变成三价形式铁，血红蛋白失去输送氧的能力，使粘膜和皮肤变成淡蓝色（发绀）。

动物试验表明某些芳胺在相应的剂量时，有致癌可能性。还有些芳胺可引起急性膀胱炎。

低分子量二醇^[39]也用作交联剂，乙二醇、二乙二醇有较高的口服毒性，但这在职业病学中并无意义。1,4-丁二醇毒性较低，但能引起轻度的皮肤和粘膜局部发炎。

3.5.3.3 发泡剂和溶剂

氟氯烷烃^[40]普遍用作发泡剂，在浓度极高时可导致麻醉性症状。羰基二氟化物有类似于光气的毒性^[10]，光气可能是在氟氯烷烃裂解时产生。因而，当存在有这类物料时，不允许吸烟，同样也不允许进行焊接作业。

溶剂在皮肤上的反复作用会溶解脂肪组织，降低皮肤对物理伤害或有毒化学物质的抵抗

能力。各种溶剂通过皮肤吸收或吸入体内后主要集中在中枢神经系统，最终导致类似于醇中毒性的麻醉状态（汽车驾驶及机械操作的控制能力减弱），进而，可能发生损害。故溶剂操作时必须采取合适的保护措施（见BG和其它的氯代烷烃数据小册子）。使用脱模剂也要特别小心。脱模剂是加在溶剂中的蜡和油类，而且常常喷涂在加热的表面上，溶剂自然蒸发会生成气溶胶和浓度相当大的蒸气。这种情况也同样适用于喷涂溶剂型油漆的情况。长期不按规定使用溶剂，特别是年轻工作人员，可引起神经中毒（习惯性抽噎）^[41]。醋酸乙酯和醋酸丁酯可引起眼和呼吸道的局部炎症^[42]，用二元醇醚类在浓度超过MAK值情况下作动物实验，确实已引起生殖系统疾患及骨髓抑制^[46]；但在这方面尚未进行人体观察试验。因为二氯甲烷沸点低，最近在使用上有所增加，在某些应用中，它可代替一氟三氯甲烷作为发泡剂。但是，浓度超过MAK的低限值（200ppm）时，是有危险的。

3.5.3.4 其它添加剂

磷酸和磷酸酯用作阻燃剂，在工业卫生学上不太重要，但由于某些产品有口服毒性，故在操作使用时，需要小心。某些含有磷化物和三羟甲基丙烷为基聚醚制得的聚氨酯在裂解过程中，生成痕量的二环磷酸酯。这种酯有很大的毒性可能产生类似中枢神经惊厥似的中毒现象^[43]。

三氧化铋^[46]用作阻燃剂，在某些条件下，可引起皮肤和呼吸道刺激并损害心肌。动物试验指出有致癌的可能性，也应考虑到可能存在杂质。

随着填料或增强剂，例如白垩、重晶石、炭、玻璃纤维的使用，必须考虑尘埃的生成。

联邦德国规定的惰性尘埃的MAK值是6mg/m³。玻璃纤维能引起皮肤物理性刺激。用于增强塑料，经过加工的粗玻璃纤维的致癌作用目前已被否定^[45]。

碳化二亚胺是用作防止水解的试剂。这类低分子量化学品具有相当大的吸入毒性，而且对皮肤具有中等程度的刺激性。所以必须采取各种防护措施，尤其在喷涂或加热这些材料时。

参 考 文 献

1. Verdich, J., I. Skoven: Contact Dermatitis 5 (1979) 120.
2. Brown, W. E., F. Wold: Science 174 (1971) 608.
3. Modesto, R. R., A. J. Pesce: Biochem. Biophys. Acta 295 (1973) 283.
4. Tse, C. S. T., A. J. Pesce: Toxicol. Appl. Pharmacol. 51 (1979) 394.
5. van Ert, M., M. C. Battigelli: Ann. Allergy 35 (1975) 142.
6. Henschler, D. (Publisher): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Weinheim, Verlag Chemie, 1978.
7. Bunge, W., H. Ehrlicher, G. Kimmerle: Arbeitshygienische Aspekte der Verarbeitung von Lacksystemen im Spritzverfahren, Heidelberg, Verlag für Medizin, 1976.
8. Hecht, G.: Bayer Publication LK 6214, 1961.
9. Thyssen, J., G. Kimmerle, S. Dickhaus, E. Emminger, U. Mohr: J. Environ. Pathol. Toxicol. 1 (1978) 501.
10. Rye, W. A.: Proc. Symposium on Isocyanates, Washington, 1974.
11. Ehrlicher, H.: Pneumologie 150 (1974) 155.
12. Gervais, P., O. Diamant-Berger, M. Roux: J. Eur. Toxicol. 6 (1973) 320.
13. Linaweaver, P. G.: J. Occup. Med. 14 (1972) 24.
14. Reintl, W.: Zbl. Arbeitsmed. 3 (1953) 103.
15. Peters, J. M., R. L. H. Murphy, L. D. Pagnotto, J. L. Whitenberger: Arch. Environ. Health 20 (1970) 364.
16. Wegman, D. H., J. M. Peters, L. Pagnotto, L. J. Fine: Br. J. Industr. Med. 34 (1977) 196.
17. Adams, W. F. G., I. F. Carney, J. P. Chamberlain, G. M. Paddle: The Lancet, June 17, 1978.
18. Ehrlicher, H., F. K. Brochhagen: Proc. Plastic and Rubber Industry Conference, London, 1976.
19. Adams, W. F. G.: Br. J. Industr. Med. 32 (1975) 72.
20. Williamson, K. S.: Trans. Ass. Industr. Med. Offrs. 14 (1964) 81.
21. Reintl, W., F. Schnellbacher: Zbl. Arbeitsmed. 24 (1974) 106.
22. Musk, A. W., J. M. Peters, L. Di Berardinis, R. L. Murphy: Am. Rev. Resp. Dis. 117 (1978) 252.

23. Porter, C. V., R. L. Higgins, L. D. Scheef: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 36 (1975) 159.
24. Bruckner, H. C., S. B. Avery, D. M. Stetson, V. N. Dodson, J. J. Ronayne: Arch. Environ. Health 16 (1968) 619.
25. Butcher, B. T.: Progress Report B 10 NA, International Isocyanate Institute, Febr. 1980.
26. Rothe, A.: Berufsdermatosen 24 (1976) 7.
27. Sweet, L. C.: Univ. Michigan Med. Center J. 34 (1968) 27.
28. Woodbury, J. W.: Industr. Med. Surg. 25 (1956) 540.
29. Hauptverband d. gewerbl. Berufsgenossenschaften (Publisher): Berufsgenossenschaftliche Grundsätze f. arbeitsmed. Vorsorgeuntersuchungen, Stuttgart, Gentner, 1977.
30. Karol, M. H., Y. Alarie: Clin. Allergy 10 (1980) 101.
31. Butcher, B. T., J. E. Salvaggio, C. E. O'Neill, H. Weill: J. Clin. Allergy Immunol. 59 (1977) 223.
32. O'Brian, I. M., M. G. Harries, P. S. Burge, J. Pepys: Clin. Allergy 9 (1979) 1.
33. Ehrlicher, H.: Arbeitsmed. Sozialmed. Arbeitshyg. 2 (1967) 413.
34. Diller, W. F.: Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed. 13 (1978) 233.
35. Sutton, W. L.: Aliphatic and Alicyclic Amines, in F. A. Patty (Publisher), Industrial Hygiene and Toxicology, Vol. 2, 2037, New York, Interscience Publishers, 1965.
36. Dernehl, C. V.: J. Occup. Med. 8 (1966) 59.
37. Klimmer, O. R.: Arzneimittelforsch. 19 (1969) 934.
38. Forth, W., D. Henschler, R. Rummel: Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie, 540, Mannheim, Wissenschaftsverlag, 1975.
39. Rowe, V. K.: Glycols, in [35], Vol. 2, 1497.
40. The Upjohn Company, Chemical Division: Technical Bulletin 107, Kalamazoo, 1980.
41. Altenkirch, H.: Dtsch. Med. Wochenschr. 104 (1979) 935.
42. Fassett, D., W. Esters, in [35], Vol. 2, 1847.
43. Kimmerle, G., A. Eben, P. Groening, J. Thyssen: Arch. Toxicol. 35 (1976) 149.
44. Stokinger, H. E.: The Metals, in [35] (Vol. 2), 987.
45. Korallus, U.: Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed. 11 (1967) 87.
46. ECETOC, Technical Report 4, July 30, 1982.
47. Diller, W. F.: The problem of pulmonary hypersensitivity in humans exposed to isocyanates, Proc. 8th Internat. Conf. Medichem, Tokyo (1980).

第四章 聚氨酯加工

4.1 基本原理

聚氨酯制品的生产与使用物理变化的技术(如压模,旋转铸塑,挤出或注塑等方法)进行的模塑制品或半成品的生产大不相同,加工者对化学反应的完成负有重要责任。加工者通常从化学供应商买来液体产品,例如聚酯或聚醚多元醇,使它们与液体异氰酸酯混合、反应,生成聚氨酯。在聚氨酯化学的初期,聚氨酯用二步法制造,称之预聚体法(见第二章)。聚氨酯弹性体至今仍然用二步法生产。尽管如此,大多数聚氨酯尤其发泡的聚氨酯都是按称之为一步法的工艺生产的。该工艺是将多元醇、异氰酸酯、添加剂和发泡剂同时计量、混合,并将得到的反应混合物注入模具中。

早期聚氨酯的加工技术和加工机械由拜耳所开发。现在某些机械制造公司正为聚氨酯化学的全部应用提供各种加工设备。

对计量和混合机械必须提出如下要求:贮槽能安全地贮存化学品,必须能排除湿气;温度控制必须精确;必须进行比例控制,对每种化学品的输出量和总输出量都能进行调节;混合质量必须最好并能控制泡孔结构;自混合头出来的反应物料必须呈层状流动。

市场现在需要如下用途的生产机械:聚氨酯弹性体铸塑机;生产软泡和硬质的块状发泡机;连续生产硬泡板材的层压机;模塑机;弹性体喷涂机和泡沫喷涂机。聚氨酯弹性体可用铸塑、混炼或注模方法制造。

本章只讨论铸塑工艺。通过注射模塑和加工橡胶所用的一些方法生产聚氨酯制品的方法将在第八章叙述。

聚氨酯弹性体至今仍用二步法生产。原料是聚酯多元醇,室温下是固体,使用时必须熔化、脱水和脱气。其它原料是二异氰酸酯,如二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)或萘二异氰酸酯(NDI),在室温下它们也是固体。将异氰酸酯熔化并与多元醇混合生成预聚体,在第二步反应中加入乙二醇或胺作为扩链剂(见3.4.3)将预聚体加工成弹性体。其它体系是以液体多元醇(通常为聚醚多元醇)和液体异氰酸酯(一般为甲苯二异氰酸酯)为基础的。无需熔化,在多数情况下也不必脱水(见图4-1)。

预聚体与扩链剂进一步反应,该工艺可以间歇法、连续法或半连续等方法进行。

用手工计量和混合通常采用间歇方法。制得的反应混合物浇入开放式的钢模中。已证明采用这个简单的方法生产厚壁铸塑件是卓有成效的,现仍被广泛地使用着。

连续和半连续方法使用铸塑机。采用齿轮泵或活塞计量泵和带有快速搅拌器的连续混合器。这些铸塑机可用于快速熟化体系,以及生产大量的同种制品。

聚氨酯泡沫几乎都是用一步法制造的。聚醚多元醇和液体异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯或改性的二苯基甲烷二异氰酸酯是主要原料。此外,还用发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂,表面活性剂和乳化剂、颜料、染料和阻燃剂。有时添加剂也是固体的。软质、半硬质和硬质的块状泡沫体或板状泡沫体可以用连续法或间歇模塑法生产。原料分别计量去混合头并在此进行

混合，或将原料预配制成二个主要组分，一个组分是多元醇和相容性添加剂，另一个组分是异氰酸酯和相容性添加剂。而后将这二个组分分别计量进入混合器并进行混合。

聚氨酯加工工艺研究的主要任务过去是，³现在仍然是要设计能满足化学反应进行中各种变化要求的混合器。反应在混合室就已开始，不仅能引起如粘度和温度参数的变化，而且在混合室中和与反应混合物相接触的混合器的其它部件上往往也出现粘附现象。因此，混合器必须设计成既能充分混合，在混合器内的停留时间又尽可能短的结构。

借助图4-2流程图来讨论以多组分形式制造聚氨酯泡沫的方法。将散装贮存的原料输送到加工机械的贮槽内。在此，使原料达到所要求的状态，这就意味着要控制好物料的温度，如果有必要可向物料中充气并使之混匀。而后计量泵将各种物料泵至混合头，在有些情况下还要加入空气以提高混合效率和控制泡孔结构。

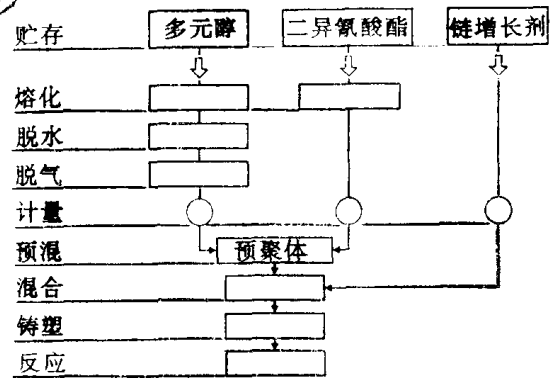


图 4-1 聚氨酯弹性体加工车间工艺流程示意图

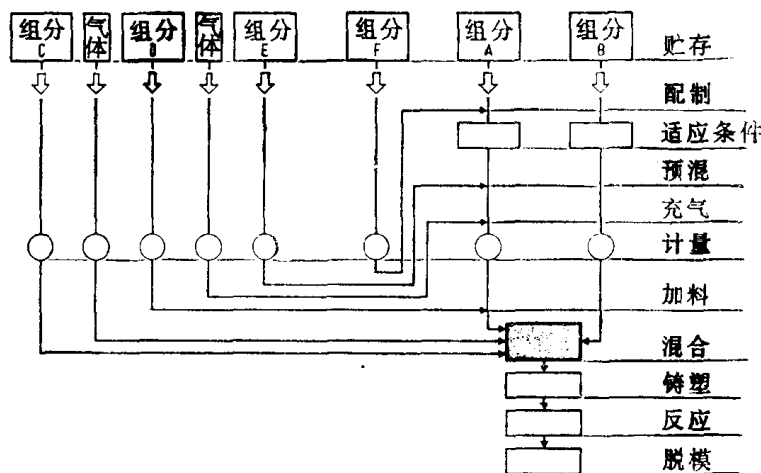


图 4-2 聚氨酯加工流程示意图

模塑制品的生产需要使用间歇加工机械。从计量和混合过程开始到结束保持各组分之间的比例是非常重要的。因为这是比较容易的方法，使用的组分不多，最好是双组分体系。一般使用二种设备：即低压发泡机和高压发泡机。低压发泡机使用计量泵只是为了计量，混合采用搅拌器。高压机使用撞击式混合器，为了达到混合所必须的速度，必用高压泵。反应混合物注模时，既可采用开放式模具铸塑，然后合模，也可以接注入封闭式模具内，模具上有一个注料孔或一个铸塑系统。模具被固定在夹具上或随输送带或旋转台移动。

在连续生产块状和板状泡沫的情况下，将纸或其它材料折成一定形状放在输送带上，然后向其中注入反应混合物成型。约在15年前，发明了整皮泡沫体（见7.1）。这是一种用一步法生产的模塑制品，由一个泡沫芯子和非泡沫的表皮组成。与其它聚氨酯模塑制品不同，这些整皮泡沫体的各个侧面通常是光制的表皮，形状常常很复杂，它们采用高活性反应体系模塑。各种组分按计算比例用高压柱塞泵计量，并以撞击混合的形式混合。反应混合物通过适当的浇口，以层流状态进入封闭式模具中，它在这里经很短的时间便熟化成模塑泡沫体。人们将这种工艺叫做反应注射模塑（RIM）。反应注射模塑使用的模具通常是固定的，各组分

泵到安装在模具上的混合头内。因此必须设计能承受模腔内压的（约 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）压板或夹具。模具最好使用液压式模压机用的钢制模具。

不同的加工方法和原料要求很宽的并以此进行操作的加工参数，它们是：①加工物料的粘度为5到20,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，即熔融聚酯；②计量和混合比例由1:100至1:1；③使用汽化发泡剂；④发泡机械的产量要适应物料的反应活性；⑤对连续发泡机要研究新的分配技术，对间歇式发泡机要研究新的铸塑技术；⑥RRIM（增强反应注射模塑）是由RIM方法演变而来的。该技术可以使用填料以调节制品的性能（见3.4），采用单缸行程活塞计量装置，尤其要使用淬硬混合头。

在市场上售有多种各样的聚氨酯加工机械，而且证明，有些计量和混合原理是相当可靠的，并取得广泛地成功。更重要的是测量装置和闭环控制正在越来越多地被采用。

以下各节将要对计量和混合装置进行详细讨论。讨论将限于同从液体物料加工到反应混合物输送为止有关的那部分聚氨酯工艺。通常把这部分称作“液体料的终点”。反应混合物进一步加工成半成品或模塑品，以及聚氨酯的机械成型方法，将在其它章节中讨论。

4.2 聚氨酯加工设备的设计原理

4.2.1 计量和混合机械系统的比较

原料的粘度决定了哪种机械系统是适用的。在50年代，新研制的聚酯树脂，粘度高达20,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，因此只采用慢速齿轮泵。混合器必须有搅拌器。由于这种设备只能产生 $4 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的压力，所以将它称做低压机^[1]。低粘度聚醚多元醇刚一问世，便发展了新的混合方法，即“撞击混合”方法。各种组分以很高的速度被注射到一个小的混合室中，它们在这里通过动能转化而达到混合的目的。各种设计的活塞泵适用于 $1 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ 的高压，只有这样高的压力才能使各种注入组分达到新需要的注射速度。这样的机械叫做高压机^[2]。低压机和高压机可互为补充以满足各种应用。

然而今天的市场上高压机的数量多于低压机。高压机的特点是计量精确，能加工速度极高的浇铸体系，物料损失最小；不需溶剂清洗，有利于环境保护。最后一个特点也是不可忽视的。低压机成本虽低，但不能平衡高压机的这些优点。高压机通过其它一些措施，例如，将机器加热到 100°C 以上，可以扩大它的应用范围。在该温度下可使高粘度原料的粘度降低到2,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下，可使这种物料有可能采用撞击混合的方法。为了更好地选择机械类型，铸塑量以及所要求的制品重量也必须考虑到所选择的发泡机的类型。物料通过流量小于30 g/s 或制品重量小于15 g 时，不适于采用撞击混合的方法。在这种情况下，利用低压机便显示出它的优点。铸塑量高达400 L/min ，制品重量大于50 kg 时，采用高压机加工则颇有成效。新研制的撞击混合器，能适当地混合那些更难混合的物料。这与一直广泛特有的那些意见不同，那些人认为：只有带搅拌器的发泡机才能完成这样的混合。高压工艺和低压工艺相结合的问题也应当提及。高压活塞泵将各组分计量、注射到带有搅拌器^[3]的混合头中。这个方法主要是在要求必须精确计量多种组分的场合下使用。另外，压力的变化和注射嘴处的湍流，将使气体从液体物料中逸出，有助于成核作用^[4]。低压机的原理可用简单的流程图见图4-3。铸塑之前，开泵使物料在回路系统中循环。定时器打开换向阀，物料进入混合室，用搅拌器进行混合。铸塑以后，搅拌器和混合室用溶剂清洗。这些发泡机械的物料通过量通常在

3~10L/min之间。例如，当比例为1:1时，铸塑时间最短为1s，最长为10s，可生产50g到5000g的制品。然而，较大的低压机也适用于物料通过量高达600kg/min的作业。此外，还研制了特种低压机，可以生产重量小于1g的制品(图4-3，图4-4)。

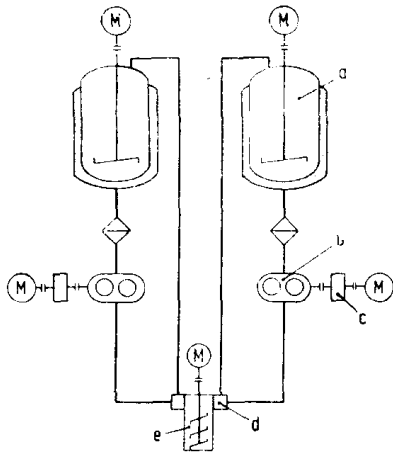


图 4-3 低压机的工艺流程图
a—贮罐；b—计量泵；c—齿轮箱；d—换向阀；e—带有搅拌的混合头

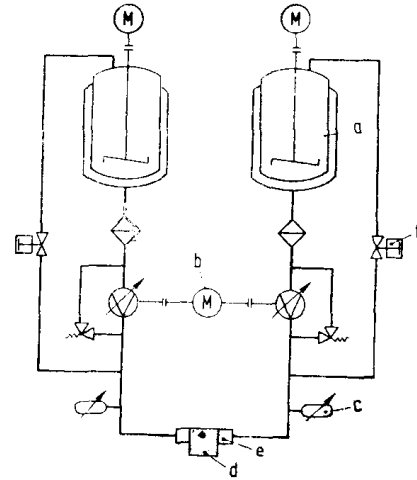


图 4-4 高压机工艺流程图（直接体系——无循环的体系）
a—贮罐；b—计量装置；c—活塞蓄压器；d—混合头；e—喷嘴；f—安全阀

高压机也可以简化的流程描述，可将其分为二类。直接铸塑系统是一种较老的方法，用泵把物料从机上贮罐中直接泵入混合头，即不必进行循环见图4-4。当泵启动后，压力加在出料侧。当压力足够高时，弹簧加载喷嘴打开，物料进入混合室，在混合室中撞击混合。用弹簧加载蓄压器同步打开喷嘴，使人们有选择性地调节增大的容积，以控制建立起来的压力^[5]。铸塑结束后停泵，打开可调孔的阀门，使压力降低，将两个出料侧的压力变成低压^[6]。关闭喷嘴，准备下一次铸塑（图4-5）。混合室的输送系统中的各种部件用空气吹洗。

对制品要求的提高是循环系统发展的一个主要原因。因此，物料从贮罐到混合头并返回贮罐形成闭路循环，构成了这类机器的一个特点。

铸塑前，要确定物料的比例和建立注射压力，然后借助能保证同步进料的某些机构，将物料输送到混合室。

这种混合室可用清洗活塞清洁，或用空气吹洗^[7,8]。现代高压机的特点是采用低压循环方式来控制温度，使物料均一化和排除气囊，因此在铸塑之前，高压循环开始不久，系统伴有热量产生。根据混合头的类型，有二种实用的循环方法。当使用带有外背压调节阀的混合头时，如将一辅助阀门打开，就可将这只背压调节阀很方便地变成旁路阀。具有压力控制装置的混合头，或者注射和循环系统压力不能分开控制的混合头，可借助一辅助阀门使其变成旁路。图4-6示出了低压循环的两种方案。图4-7是循环方式工序图。高压循环的时间应尽可能的短，在较长的停车之后，低压循环要持续到使物料升温，并达到系统所需要的状态。

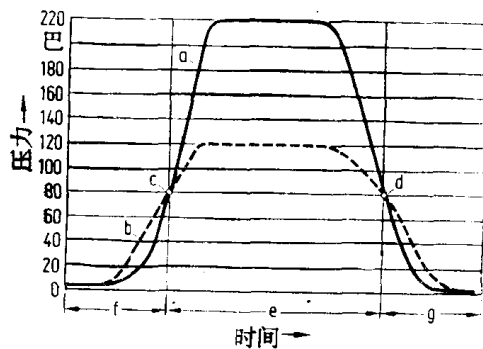


图 4-5 高压机（直接系统）的压力与时间的关系
a—多元醇；b—异氰酸酯；c—喷嘴同步打开；d—喷嘴同步关闭；e—有效铸塑时间；f—增压时间；g—卸压时间

喷涂发泡机与间歇操作的低压机和高压机一起被视为另一类型的机械。这些机械既可采用低压，也可使用高压。高压机可进行无空气喷涂，低压机进行空气喷涂。喷涂机能用空气传动的双动式单缸活塞泵。计量装置和混合头之间的连接软管相当长，可达100m。混合头应该是很轻的，用手即可操作。最好有自动清洗系统。喷涂机的喷涂量介于2~7kg/min之间。

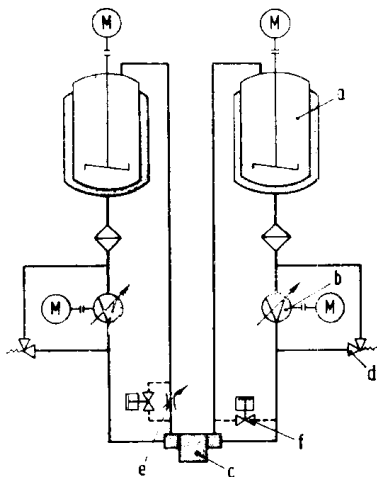


图 4-6 高压机的工艺流程图 (循环系统)

a—机上贮罐；b—计量装置；c—混合头；d—安全阀；e—压力调节阀；f—低压循环旁路

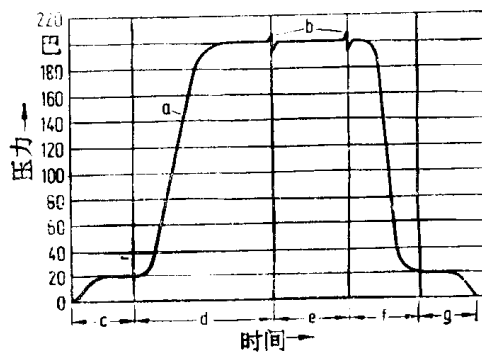


图 4-7 具有循环系统的高压机的压力与时间的关系

a—多元醇或异氰酸酯；b—换向时的压力峰；c—低压循环的持续时间；d—高压循环的持续时间；e—铸型以后低压循环的持续时间

4.2.2 加工设备的比较

一台聚氨酯的加工设备是由计量泵和混合装置以及模塑装置组成的。通常二个系统是有区别的。连续发泡机用来生产半成品，例如块状或板状泡沫体^[8~12]。间歇发泡机是将反应混合物浇铸于模具内或其它模腔内制成模塑制品。块状软泡的连续生产方法是最古老的加工方法图4-8。该法是将反应混合物浇铸在随输送带移动的纸模上。块状软泡的生产几乎都使用带搅拌器的混合头。低粘度物料可用快速活塞泵计量输送到混合头，提高泵的压力，可将物料注入混合室。这样，通过调节注射喷嘴的压力^[13]，可很好地控制泡孔结构。高粘度物料采用低压泵计量。把空气充入混合室，以改善成核作用。

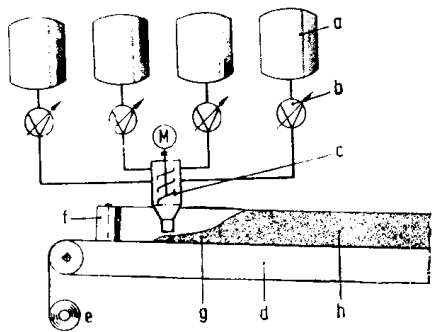


图 4-8A 块状泡沫连续生产设备示意图

a—机上贮罐；b—计量装置；c—混合头和搅拌器；d—输送带；e—底纸；f—侧纸；g—反应混合物；h—熟化的泡沫

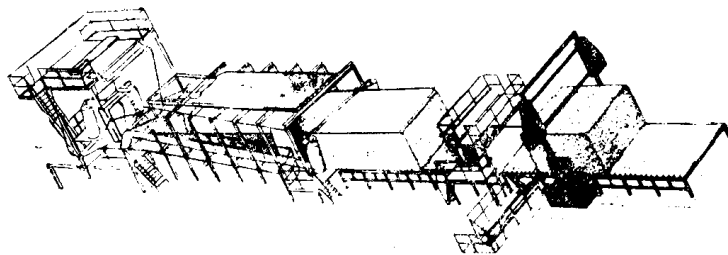


图 4-8B 块状泡沫连续生产装置

有几种生产矩形块状泡沫的方法，这些方法最大限度地减小进一步加工时所必需的物料损失。进一步加工是靠输送带、切割机、修边机和各种各样的成型机来完成的(见5.1.1.4)。

在一个时期中已经证明，宽2m、高1m的块状软泡是最佳的生产尺寸。当软泡密度为 $15\sim 60\text{kg/m}^3$ 时，生产速度高达 10m/min ，计量装置的计量能力为 $50\sim 600\text{kg/min}$ 。支撑输送带的长度从30至100m，由配方和熟化时间决定。

块状硬泡的生产宽度通常为1.25m，高约0.8m。假定生产的泡沫密度是 $30\sim 60\text{kg/m}^3$ 和生产速度 4m/min ，则计量装置的计量能力就要求在 $50\sim 200\text{kg/min}$ 。

另一种连续生产方法就是用层压设备生产硬质板状泡沫体的方法。将低压机或高压机制成的反应混合物铸塑在正在移动的下层垫料上发泡，泡沫升起直到接触上层垫料。硬的或软的垫料必须用于不同的设备。这些设备能连续生产可缠卷的、硬质、平滑表面或异形表面的泡沫板。在该工艺中，反应混合物的分布是非常重要的。它与块状软泡的加工方法不同，是把大量的反应混合物浇铸塑到下层垫纸上，得到一层极薄的、分布非常均匀的反应混合物料层(见6.2.3)(见图4-9)。

层压设备与块状软泡生产设备类似，由许多单元设备组成。其中主要包括：展开装置、硬质垫料贮存装置；金属面辊压成型机；层压机必须设计双层输送系统，以适应膨胀泡沫的压力，从而将其成型到所要求的尺寸。再加上修边机、切割机、存放装置，就会使这种生产设备更加完善(见图4-10)。

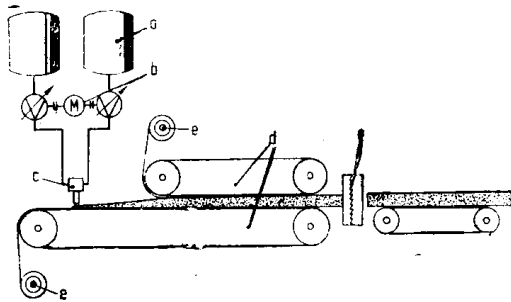


图 4-9 层压设备示意图

a—机上贮罐；b—计量装置；c—混合头；
d—双层输送带；e—垫料盘；f—切割机

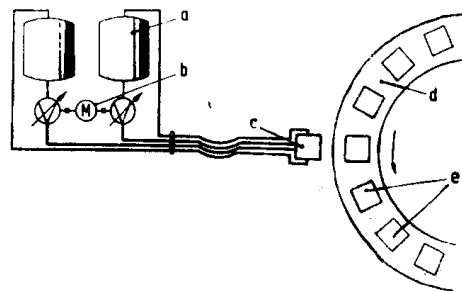


图 4-10 带移动模具和随模具移动的混合头成型装置示意图

a—机上贮罐；b—计量装置；c—混合头；
d—旋转台；e—模具

通常生产的硬泡沫板，宽 $0.5\sim 1.3\text{m}$ ，厚 $5\sim 150\text{mm}$ 。生产速度约 10m/min 。较新的层压设备生产速度可达 20m/min 。泡沫密度为 $20\sim 60\text{kg/m}^3$ ，计量设备的计量能力需要 $3\sim 40\text{kg/min}$ 。层压设备的长度取决于配方和熟化时间，一般在12和30m之间。

间歇操作的发泡机是将反应物料浇入模腔中生产一件制品，制品的产量、尺寸和形状是选择这种发泡机型号的最重要因素。

生产小的和很小的制品时，将模具放在模具托板上或小的夹具上，借助旋转台以及椭圆形输送机，做连续地或周期性的运动。反应混合物注入到开放式模具中，对连续转动的载模架，在注模时，混合头跟着模具一道移动。因此，反应混合物可在一点或几点注入，在有按所谓的“停开原理”作周期性运动的输送器的地方，使用板式输送机及旋转台，以更好地润湿模具的表面，反应混合物除单点注入外还可以线性地导入。无论采用那种方法，都可以获得良好的效果，这取决于生产速度和物料的反应活性。例如，一台旋转台有24个夹具，每个夹具能夹持二个模具的旋转台，每小时可生产600件制品。在每台装置中主要采用高压计量设备。

生产大型的或很复杂的制品，采用移动式夹具是不经济的。在这种情况下，最好采用固定式夹具。如果只有少数模具一个换一个地放在一起，那么由计量装置计量的物料经过软管输送至混合头，再移动混合头将反应混合物注入模具中，或把整个计量装置直接引向模具。

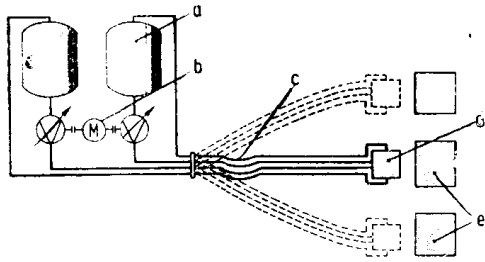


图 4-11 带有固定夹具和移动式混合头的设备流程图

a—机上贮罐；b—计量装置；c—高压软管；
d—混合头；e—夹具和模具

不论在哪里，长的制品都要用带有固定夹具的机械生产。然后把这些模具排成星形或半圆形。也就是所谓的带有中心计量装置和使用旋转式混合头的外围式铸塑机。若用高活性物料，那么注模速度很快，熟化时间很短，这样一来，要想做到使混合头迅速离开模具并随之合模，是很不现实的。在这种情况下，只有将RIM工艺与高压机一起使用(见7.2)^[14~19]。每个模具上装有一个混合头，物料通过计量装置经管道和阀门系统输送到混合头^[20](见图4-11、4-12A)。

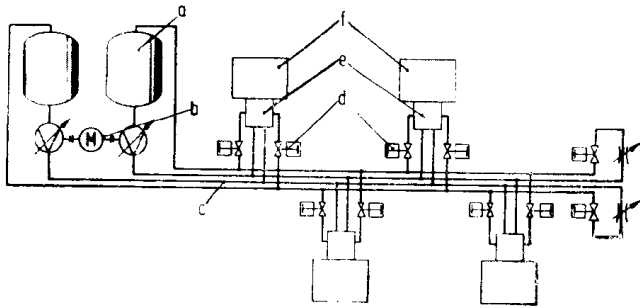


图 4-12A 具有固定模具，模具装在混合头上和多点计量的 (RIM机) 设备流程图

a—机上贮罐；b—计量设备；c—供料和回料管线；
d—换向阀；e—模具的混合头；
f—带有模具的模压机

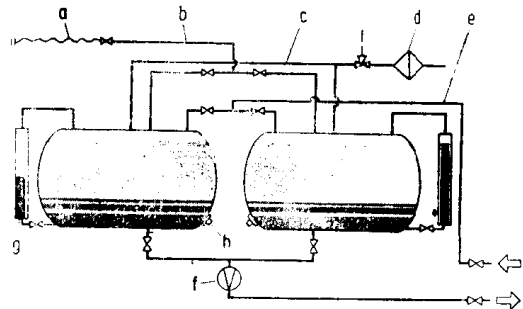


图 4-12B 聚氨酯原料贮罐区流程图

a—加料软管；b—加料管道；c—放空管；
d—硅胶过滤器；e—回料管线；f—循环泵；
g—液面计；h—温度控制装置

4.3 聚氨酯加工的步骤

下面介绍一步法聚氨酯泡沫体和非泡沫弹性体的加工工艺(见4.1图4-2)。二步法将在3.1.1中讨论。

4.3.1 原料的输送和贮存

多元醇和异氰酸酯可装入容量约为250升的桶内运输。加工者必须注意原料贮罐的温度应保持在要求的范围内，以防止物料结晶。向机上贮罐加料时，一般是通过一个放料口或漏斗将原料从包装桶中倒入贮罐内。如果在机罐中采用回转泵，那么，就可以在不间断生产的条件下带压加料。当加工厂原料年消耗量大于200吨时，应该考虑使用大型贮存设备。使用大型贮存设备所需的投资可通过桶装和散装运输价很快地回收回来。使用大型贮运除了上述主要目的外，也可以实现贮器、器内物料温度调节到所要求的条件。散装贮存可以为生产准备大量的原料，而无需作人工处理。时间向我们证明一套标准设备的使用是成功的，如图

4-12B 所示。每个组分设置二个贮罐，其中一台罐中的原料必须调节到预定条件备用。另一台贮罐则向在线运转设备供料。管路系统可进行小回路与大回路循环。物料可从一个贮罐被泵至另一个贮罐。而加料和放空系统不仅属于设备，而且也属于控制仪表。

多元醇和异氰酸酯可以分装在专用槽车（约23吨，在欧洲）中运输。也可使用隔板式槽车将多元醇和异氰酸酯分装于分开的隔室中。在欧洲常用的槽车隔室尺寸是11.5m³、5.8m³和11.5m³（三隔室槽车）或两个12m³隔室的槽车（双隔离槽车）。使用干燥的压缩空气进行槽车卸料。为此，槽车上装有空压机与一个干燥器。原料装车温度约为30~60℃。因此必须使物料通过热交换器循环，以便达到所需的加工温度。如果原料含有可析出添加剂，贮罐必须进行搅拌。卸料时，将空气吸入贮罐内，但必须进行干燥，可采用硅胶过滤器或致冷式干燥器。向加工者输送物料的原有机体粘度低于100mPa·s时，可用离心泵，粘度较高时可用螺旋泵或齿轮泵。

散装贮槽和加工机械之间的管路运行特点应当是物料可以进行再循环，以防止固体物沉淀或添加剂析出(见图4-13)。

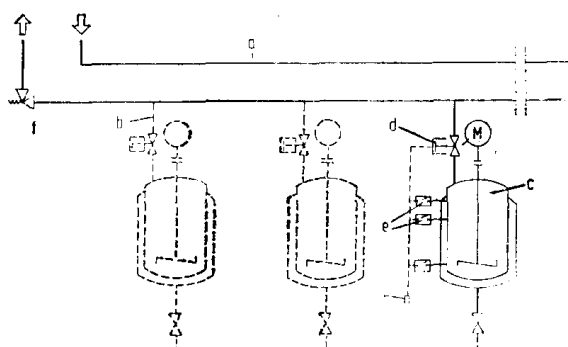


图 4-13 机上贮罐的液面控制流程图

a—贮罐区管路； b—支管； c—机上贮罐；
d—液面控制阀； e—液面控制装置；
f—调节供气压力的减压阀

4.3.2 各组分的配制

配制的意义即混合，就是把辅助组分加到主要组分中；条件系指温度控制和各组分的均匀化；加料就是把各组分输送到计量装置中。在所有情况下，必须十分小心，如果上述步骤按正确的加工程序实施，那么生产才能安全地进行。

混合 加工者常常按自己的配方，将发泡剂、催化剂、色浆等辅助组分加到主要组分中去。计量装置如用于直接系统，各种辅助组分可以在泵的吸引端上的预混合室中进行在线混合。如果采用配有循环系统的加工设备，那么各种组分的配方量由计量装置计量，配制时以使用二组分体系为主。

混合在混合装置中进行。添加剂和辅助原料经合适的计量泵计量，借助搅拌器或静态混合器将它们混合在一起，而后打入机上贮罐内。

根据液面换向开关的要求，混合装置可在带压的条件下向贮罐再次泵入物料。采用这种方式供料可达到连续生产的目。除上述的容量混合方法外，也使用重量混合法。将各组分称重并泵入混合罐内，或者混合容器上加有刻度，根据对各组分所要求的重量比例称重，然后分批混合。具有循环系统的聚氨酯加工机，其高压端上的在线混合方法，在近期已取得了更重要的地位。但是，这种方法只能用于高压循环时间短，而铸塑时间可能长的场合。只有那时，主要组分里添加剂才不发生富集。同样的原因，注射点必须可能地靠近混合头。铸塑开始前在某种程度上必须瞬时切换喷嘴。

将几种组分同时输入混合头的低压机是普遍采用的。现在也可以使用撞击混合器了。在某些情况下，必须充入气体以促进成核作用。为此，常见采用带有搅拌的预混合室，借助文丘里原理制作的特殊喷嘴，可以使气体达到均匀而良好地分散，主要指在多元醇内的分散^[21]，气体的加入量使用流量计和流量调节计来控制(见图4-14, 4-15, 4-16)。

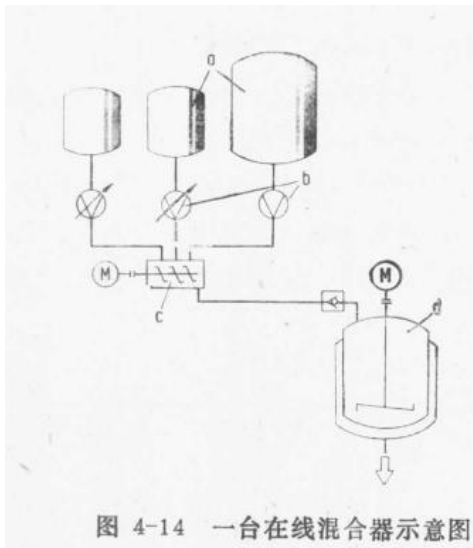


图 4-14 一台在线混合器示意图
a—主要组分和添加剂的贮罐；b—计量装置；c—带搅拌的混合室；d—机上贮罐

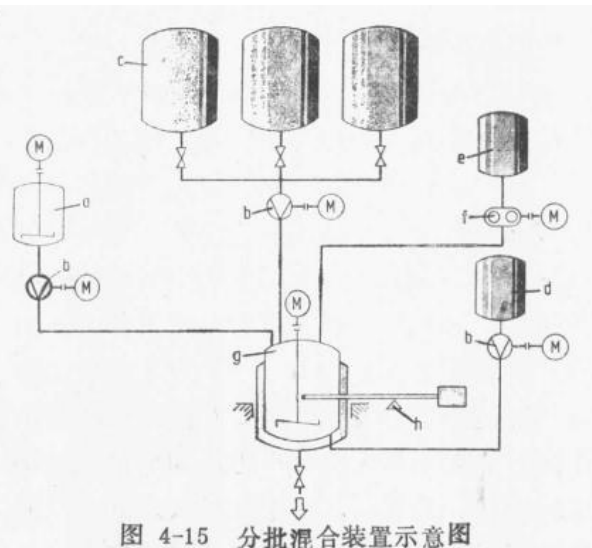


图 4-15 分批混合装置示意图
a—添加剂的预混装置；b—计量装置；c—主组分的贮罐区；d—发泡剂贮罐；e—色浆贮罐；f—齿轮计量装置；g—批量贮罐；h—秤量装置

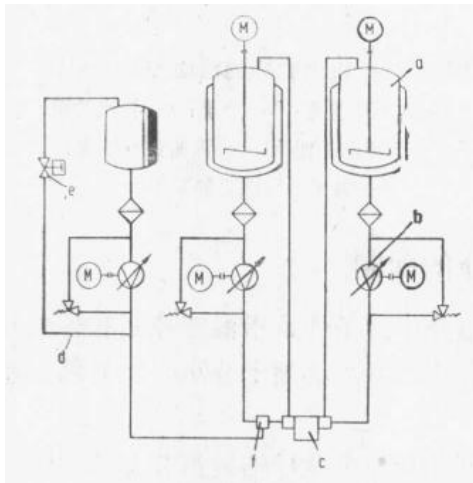


图 4-16 配有能向直接系统压力端注射添加剂的高压机示意图
a—机上贮罐；b—计量装置；c—混合头；d—添加剂循环管线；e—延迟动作阀；f—带有调压喷嘴的注射器

条件的调节 加工温度是一个最重要的工艺参数。图4-17是多元醇粘度与温度关系的典型曲线。这条曲线明确地指出：精确地控制温度是必要的。这是因为这条曲线在常用的加工温度20℃和35℃之间正好有一个陡的斜率，温度的任何变化，都会引起粘度的明显变化，同样也影响物料的计量精度、压力、密度、充气和反应性。

温度控制按下述方法进行：原料贮存在温控室内，从这里泵至机上贮罐，借助液面控制装置，不断地向罐内补加少量物料，这样，罐内物料的温度和条件就不会受到太大的影响。同时，机上贮罐装有夹套和搅拌，以改善对夹套的热传递。尤其是当室内保持恒温时，采用上述方法就足够了。然而，良好的温度控制，还是采用热交换器为好。已证明，图4-18是达

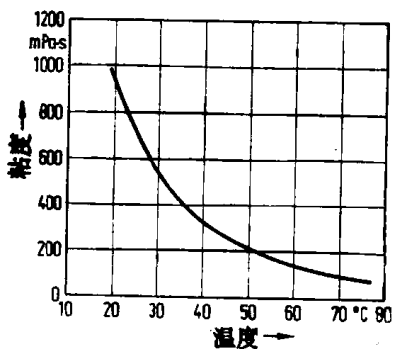


图 4-17 多元醇粘度与温度关系的典型曲线

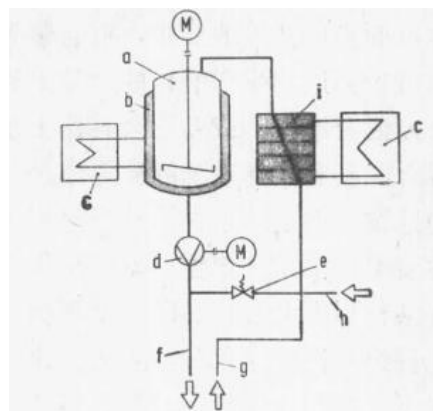


图 4-18 机上贮罐温度控制示意图
a—机上贮罐；b—夹套；c—加热器/冷却器；d—供料泵；e—安全阀；f—去计量装置的供料管线；g—从计量装置的回料管线；h—来自罐区的供料管线；i—热交换器

到最佳温度控制的理想流程。

将调匀和温控好的物料从机上贮罐输送到计量泵，也可采用压力压送，这样，需要向机上贮罐充入约 $2\sim 3\times 10^5\text{Pa}$ 的干燥空气或氮气。万一物料粘度很高，或使用大量的发泡剂或充入大量的空气时，可用泵将计量泵供料端的压力提高到 10^6Pa 。供料泵用齿轮泵或螺旋泵。这些供料泵的输出量应比计量泵的输出量高 $20\sim 30\%$ ，这样才能保证全时间正常供料。为了控制温度，供料泵也可使用循环系统。

4.3.3 计 量

技术要求 从可流动的组分到反应混合物的工艺过程中需要计量泵。它们必须能精确地计量到混合头的各种不同物料。各组分比例和总的输出量必须能广泛地进行调节，以适应各种使用要求。计量装置必须能计量高粘度和低粘度物料，甚至于填料。计量异氰酸酯和NCO-预聚体，需要经过特殊密封的计量泵，以免与空气接触，因空气中的水分，易与异氰酸酯反应，生成脬的结晶物。对于聚氨酯弹性体的生产，计量泵必须是自动充满的，以便在泵的进料端绝对压力很低的情况下，也能起动计量。采用供料泵是为了保证向计量泵进行适当而又恒定地供料。干扰精确计量的因素很多，如供料压力或排料压力的变化、粘度的变化以及泵的磨损等，必须对它们以严格地检查。各组分物料与非铁系金属接触会影响它的反应（见3.4.2）。因此必须防止这些金属与物料接触。需要的计量装置，决定于使用高压机还是低压机，是用连续法还是间歇法。

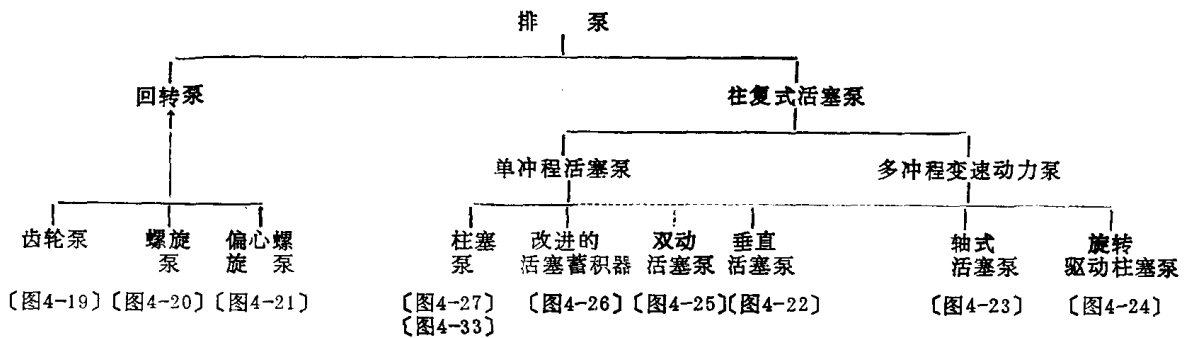


图 4-30. 聚氨酯加工计量泵简介

计量泵 回转泵和往复式活塞泵用作计量泵^[22]，为适应聚氨酯工艺，在制造时对其结构作了某些改变。

回转泵主要用于低压机，计量物料，在带压 $(3\sim 10\times 10^5\text{Pa})$ 下输入混合器。也可用它们作为高压计量泵的供料泵。这些回转泵没有任何阀门，因为它几乎没有活动的部件，所以很少发生故障。虽然这些泵是自动充满的，但最好还是有些供料压力，主要是为了弥补物料粘度因温度的变化而变化所引起的问题。

齿轮泵主要用作低压机的计量泵，大多数设备制造公司均有生产。

齿轮泵的两个齿轮运动将液体物料吸入其齿牙之间，并沿着泵室向带压一侧移动。当两个齿轮的齿齿合时，此处的液体被排代，并通过泵室中的流道排出。流量的多少取决于转速和齿数。

齿轮泵有不同的精度等级和不同的结构材料。聚氨酯弹性体的生产最好使用精确的齿轮

泵，因为能达到必要的计量度。这些泵的所有部件由特殊合金制成，具有精密公差。虽然齿轮泵是按高压条件设计的，但由于沿着齿轮的边部有泄漏，因此把它们用于转速为10~200 rpm的低压计量泵。使用精密齿轮泵的计量装置的特点是：计量精度高，流量和比例调节范围宽；能够很好地控制温度；适合计量不同粘度的物料。

精密的齿轮泵，象所有的齿轮泵那样，不适于计量含磨损填料的物料。简单齿轮泵不同于精密齿轮泵，公差较大，泵壳和部件采用铸钢。

简单齿轮泵也可采用耐腐蚀材料，对计量精度要求不高时，可用来计量中等粘度到高粘度的物料。它们的转速可达到1,500rpm。简单齿轮泵也用作循环泵和供料泵。填料盒密封，除在极少数情况下要加第二道防漏密封件，已证明它是这些泵传动轴的有效密封件。用于同样目的的还有内齿轮泵(见图4-19)。

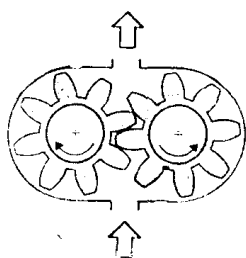


图 4-19 齿轮泵示意图

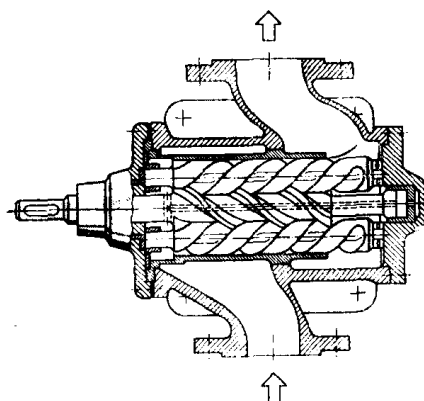


图 4-20 螺旋泵示意图

螺旋泵主要用作高压计量系统的供料泵、循环泵，和散装设备的输送泵(见图4-20)。

二个或三个啮合的螺杆形成沿轴向向前渐进的工作室，使液体从吸料端运动到排料端。在输送过程中，由于液体是不可压缩的，因此可得到一种均匀、没有脉冲的物料体系。

转速高达1,500rpm的螺旋泵，用于泵送非磨损性物料。螺旋泵的体积稍大于同等输出量的齿轮泵，并有很好的抽吸特性。对于抵消由于物料轴向运动引起的轴向力，必须给予特别的注意。在苛刻的应用条件下必须使用外润滑轴承。

偏心螺旋泵适宜作供料泵和计量泵，特别是对于含有填料的液体物料(见图4-21)。

在通常由钢制的转子和由弹性材料制的定子之间有一个空腔，通过一条密封线而被分隔成输出腔和吸入腔。当转子在定子内侧转动时，该空腔从吸入端向排料端移动，一种连续的流动同时产生，其输出量与转速成正比。

可用四级偏心泵作计量泵，因为它们能产生足够的压力(约 $2.4 \times 10^6 \text{ Pa}$)。这些泵具有极好的抽吸特性。

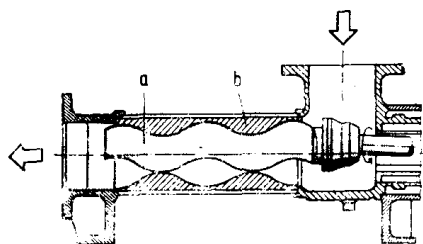


图 4-21 偏心螺旋泵示意图

a—转子；b—定子

回转泵的一个特性参数就是它的转速。所以这类泵的输出量与转速(rpm)成正比。这类泵常用电动机和变速器传动。每台计量泵可单独配用一台传动装置。当然，一台传动装置也可同时驱动几台泵。速比常常靠齿轮组固定，而齿轮组则根据所需的速比加以选择。偶尔也采用空气马达和变速电机。

往复式活塞泵 往复式活塞泵用作多行程高

速动力泵和单行程排代泵。每行程的容量和速度决定着输出量。

多行程高速活塞泵 多行程高速活塞泵有一个旋转传动装置。最普通的，尤其是高压计量装置所采用的是高速多活塞动力泵，每转的排代量可以调节。其中，立式活塞泵和轴向活塞泵占有极重要的地位。这类泵一般具有下面一些特点：在活塞和缸体之间，金属与金属之间紧配合，进料和出料控制靠金属对金属的密封；旋转传动装置的转速恒定，从1,000~1,500rpm。由于采取多活塞结构，这二种泵几乎都能连续输送物料，液流只有轻微的脉动现象。具有6个和更多个缸体的多行程高速活塞泵适用于高撞击式混合头物料的计量。采用四缸或二缸的立式活塞泵，可以计量添加剂，输送给带搅拌的混合头。添加剂不适合使用撞击式混合头。高速动力泵易受固体物料的磨损。甚至对颜料也必须精心地选用。玻纤、石英粉、云母或类似的填料，无疑会导致泵的迅速磨损。高速动力泵没有足够的自流满能力，为保证适当的供料，必须采用加压的方法，加压方法有两种，一种是向机上贮罐施加 $2\sim 3\times 10^5\text{Pa}$ 的空气或氮气压力，另一种是外加供料泵。

立式活塞泵是采用阀门控制的高速动力泵，主要用于向柴油机中注射燃料。可以改变它的设计和材料，适应聚氨酯工艺的要求。这是一种新的装置，它使多组分高压计量和撞击混合工艺取得了成功。

把缸套装在泵壳内形成一排，活塞放入缸套内。靠弹簧的力量将这些活塞压到凸轮轴的凸轮上。凸轮轴每旋转一次，活塞便以相同的行程运动一次。活塞的有效行程借助活塞上的螺旋线来改变，以达到控制流量的目的。缸套中的活塞借助于游标移动一个齿合到扇形齿轮上的齿条的动作，而使活塞相对缸套转动。活塞行程向上时，螺旋线的边缘关闭进料口，活塞的运动方向改变。当进料口关闭时，有效行程正好开始。这样，活塞便可以反复地、无限次地改变行程方向。

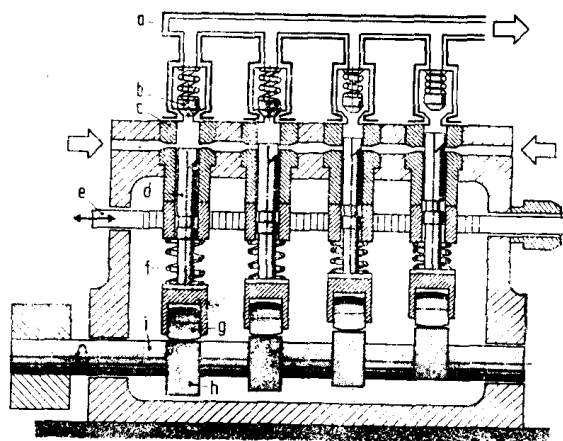


图 4-22 立式活塞泵示意图
a—集料管；b—出料阀；c—缸体；d—活塞；
e—游标；f—弹簧；g—轮套；
h—凸轮；i—凸轮轴

立式活塞泵适用于高压计量不含粘度在 $0.5\sim 2,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的固体填料，并具有足够润滑特性的液体物料。立式活塞泵的泵体尺寸有两种规格，这两种泵装有各种直径的活塞套和活塞，活塞数量2~10个。为用在具有撞击混合头的高压机上，必须使用带有6个或更多个活塞的活塞泵。泵的输出量为 $1\sim 25\text{L}/\text{min}$ 。为了计量填充剂，例如，将其计量输入预混合器中，这时，可以将泵的输出量调低到 $0.1\text{L}/\text{min}$ 。沿活塞和活塞套之间的缝隙虽能出现无法避免的渗漏，但是渗漏量很少，渗漏出来的物料汇集在凸轮轴的轴腔内，轴腔中有一种液体，对泵送的物料是惰性的，是凸轮轴承和运行在凸轮上的滚子式挺杆的润滑剂。这种惰性液体必须存在，并按规定定期更换。传动轴密封件用聚四氟乙烯制作，有时也用石墨。采用这些密封件的立式活塞泵也能成功地用作高压计量泵计量异氰酸酯和预聚体。

轴向活塞泵是源于液压技术的多级活塞泵，它们用于计量无填料的粘度 $4\sim 2,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的化学品，若配有供料泵，甚至可用于更高的粘度。轴向活塞泵完全能满足如下要求：计量精确、重现性好、对压力变化敏感，且噪音低和使用寿命长。这类泵用非铁系金属制成。它们的特点是排量可变，现有泵的排量可达 $150\text{L}/\text{min}$ 。聚氨酯的加工工艺，需要采用7个活塞

的这种计量泵。具有曲轴的轴向活塞泵占据着巨大的市场，用作高压机的计量泵。传动轴带动其上的圆盘旋转（见图4-23），活塞通过球节与圆盘相连。转子安装位置与传动轴成一定倾斜角度，这一角度可以改变。圆盘旋转，并把旋转的动作传递给带有几个活塞的转子，活塞在镗孔内与转子轴向平行的运动。采用这种方法，液体经控制盘上的槽口被吸入，再经盘上的另一槽口压出，通过改变转子和传动轴之间角度的办法，可以变化转子内活塞行程的距离。

轴向活塞泵只能泵送润滑性很好的物料。采用两面轴封和外润滑，尤其用于计量异氰酸酯和预聚体时，因为整个壳体包括传动轴的轴承均浸没在物料中，承受壳体内的压力，该压力与机上贮罐内的压力相同。

轴向活塞泵的流量范围有很大增加。该泵也用于连续生产过程、高压计量反应物料。

高速动力泵的传动装置，最好使用单轴三相交流电动机。通常将泵直接联在电动机的轴上，有时用凸缘连接。

利用旋转传动装置的柱塞泵和隔膜泵主要用于连续生产工艺，如计量腐蚀性的化学品。正在使用的有低压泵和高压泵。柱塞泵是使用十分广泛的一类泵（见图4-24）。

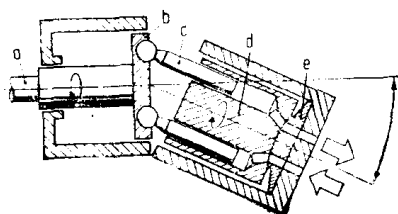


图 4-23 轴向活塞泵示意图
a—传动轴；b—传动圆盘；c—活塞；
d—转子；e—控制盘

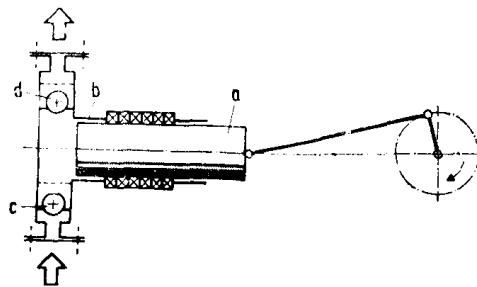


图 4-24 旋转传动的柱塞泵示意图
a—计量柱塞；b—缸体；c—入口阀；d—输出阀

柱塞在缸体内作往复运动，排料量与行程的距离成正比。泵腔内压力的变化引起止逆阀的交替开关，从泵中排出的流体有脉动现象。

双动作活塞泵是用阀控制的计量泵，无论在那个行程方向上，其排料的体积都一样（见图4-25）。

泵的缸体被一个活塞分隔成上下二个腔室，活塞上有一个止逆阀。当活塞上行程时，止逆阀关闭，活塞连杆和缸体之间的流体同时被排出，而新的流体通过缸底止逆阀被吸入。当下行程时，下腔室中的流体通过活塞上的止逆阀被压至上腔室，因为从下腔室压出来的流体体积大于上腔室，所以也能排出一部分流体。如果缸体的截面积同活塞连杆与缸体之间截面积之比为2:1，则二个行程方向上排出的流体体积相同。

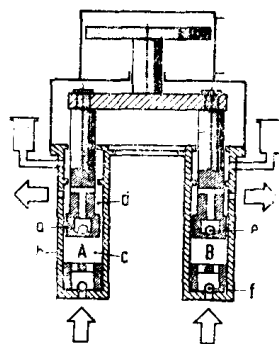


图 4-25 轮式传动装置的双动作活塞计量泵的示意图
a—计量活塞；b—缸体；c—下腔室；
d—上腔室；e—止逆阀；f—入口止逆阀

双动作活塞泵计量装置的一个主要应用是硬质聚氨酯泡沫的无空气喷涂。另外，这种装置也用于喷涂和铸塑聚氨酯弹性体以及特种DD漆。

单行程活塞泵 单行程活塞泵是用阀控制的计量泵。这种泵在完成一次行程所泵出的全

部物料量，必须是一件模塑制品所需要的物料量。所以，它们只适用于不连续的生产工艺。在很长一段时间内，用它作低压机的计量装置，生产加有填料或不加填料的小模塑制品。

自从提高了用RRIM（增强反应注射模塑）工艺来加工含磨蚀填料物料的要求以来，单行程活塞泵在高压机计量技术上正在取得更加重要的地位。单行程活塞泵与多行程高速活塞泵相比，可以计量粘度更高的物料。在有些特殊的设计中，这些泵与电子控制装置结合使用^[23]。

活塞蓄积器是液压系统中的部件，可用作计量装置。

带有改进了的活塞蓄积器的计量装置采用一种排量可变的计量泵，接在活塞的液压端。流体既可是液压流体，也可可是无填料的同种聚氨酯组分，它们从活塞的另一端被泵出。在化学品的一端，首先用供料泵或者用机上贮罐加压的方法，加入含填料的化学品，然后借助液压流体推动活塞将该化学品排出(见图4-26)。

先确定计量泵的计量能力，而后才能调节加工组分的比例和流量。活塞蓄积器的体积决定着模塑制品的最大重量，每件模塑制品所需的物料量通过移动混合头的阀门来控制。活塞蓄积器衬有耐磨的筒形表面和在活塞上装有密封环。计量的精度和重现性取决于液压传动装

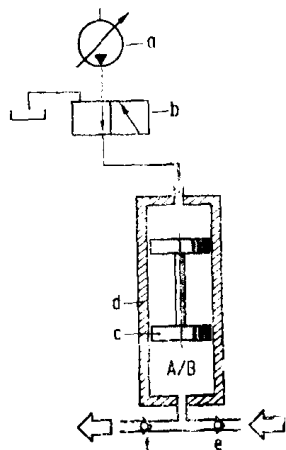


图 4-26 改进了的活塞蓄积器示意图
a—可变流量液压泵；b—控制阀；c—计量
活塞；d—活塞缸；e—入口阀；f—排料阀

置的结构和功能。计量泵、控制阀、安全阀的泄漏，以及漏气问题有碍精确计量。吸引行程和计量行程的速度可以独自调节，所以能把吸引功能调到能吸引很高粘度的流体(见图4-27)。

单行程柱塞泵能成功地用于低粘度、高粘度和加填料的反应组分的低高压计量。

柱塞泵的主要部件是一个沿轴向运动的，圆柱形的耐磨柱塞。它潜入一缸体内，排出与其同体积的流体。密封件是一种能擦掉填充物的聚四氟乙烯石棉垫，所以不会损伤柱塞。在多数情况下，采用副密封件，以构成充有惰性液体的小室。这种惰性液体既起润滑作用又可防止计量的异氰酸酯形成的固体聚脲粘接在柱

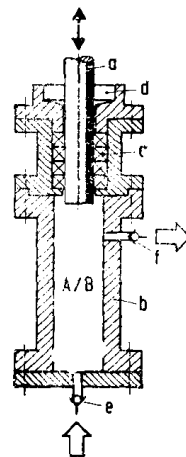


图 4-27 单行程柱塞泵示意图
a—计量柱塞；b—柱塞缸；c—密封件；
d—泄漏杯；e—入口阀；f—排料阀

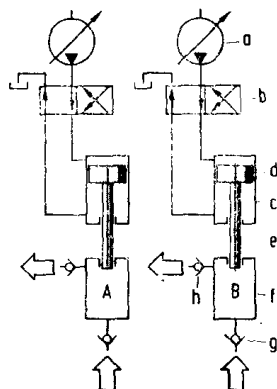


图 4-28 单独传动柱塞泵的计量装置示意图
a—可变流量液压泵；b—控制阀；c—液压缸；
d—液压活塞；e—计量柱塞；f—计量缸；
g—入口阀；h—排料阀

塞上。在有些情况下，柱塞上的密封件，惰性液体是可以清洗的。

单行程柱塞泵计量装置注模量通过行程长度发出的信号来控制，可与其它设备常用的定时器相比。流量和比例决定于柱塞直径的选择和柱塞速度的控制。根据应用情况，不同设计的特征由传动装置的类型表示(见图4-28)。

对于有单独液压传动装置的机器，每台单行程柱塞泵都由一个液压线性电动机的活塞杆来传动；活塞杆本身又由一台计量泵，例如一台轴向活塞泵来传动。流量和比例通过调节计量泵的流量来确定，同时还要考虑液压活塞面积与柱塞面积的关系。计量精度取决于计量泵的精度和传动系统的内渗漏量——类似于前面提到的改进的活塞蓄积器。这类计量装置最适于RRIM工艺。

对于每个柱塞都单独由电液伺服控制装置传动的单行程柱塞泵，用于RIM和RRIM工艺^[24, 25](见图4-29)。

这些高压计量设备靠一个中心液压装置带动。每个柱塞液压传动缸的液压油，由伺服阀控制。柱塞速度按主-从动原理控制。第一个柱塞的速度由电子仪器测定，这个信号由输入比例和总流量数据形成，并向第二个柱塞的伺服阀发出信号。第二个柱塞的速度也要测量，测出的信号反馈到控制器，形成一种闭环控制。速度和比例可以用数字计算法选择。该系统也允许从泵腔上的压力变换器发出信号，并将其变成柱塞启动和混合头运行信号。

这种带有中心液压装置的计量设备，现有规格的排量可高达25升(比例1:1)。

频率控制的单行程柱塞泵也具有普通液压装置的特点，可用于RIM及RRIM的工艺^[26, 27](见图4-30)。

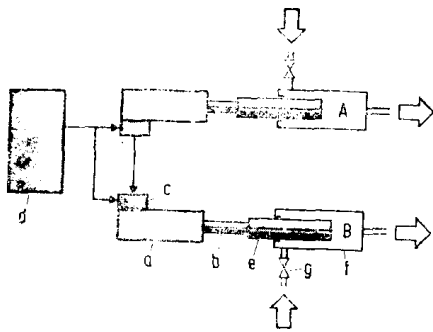


图 4-29 具有单独传动柱塞泵和电液伺服控制装置的计量装置示意图

a—液压缸； b—液压活塞； c—伺服阀；
d—电子控制； e—计量柱塞； f—计量缸；
g—入口阀

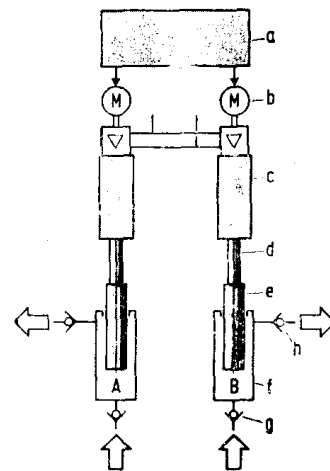


图 4-30 带有单独传动柱塞泵和频率控制的计量装置示意图

a—电子控制仪； b—步进电动机；
c—线性放大器； d—液压活塞； e—计量柱塞；
f—计量缸； g—入口阀； h—出料阀

计量泵柱塞的传动由电液线性放大器控制，是由液压缸和连接着一个由步进电动机控制的活塞组成的装置。放大器把输入频率转换成很高的柱塞线速度。传动采用自然数字，并可以选择比例、总流量和排出体积，也可用普通容量装置进行数字计算。

现有的这种高压机的规格不同，可用的排量达到24升(比例1:1)。

靠机械连接传动的单行程柱塞泵的计量装置，可用在各种不同的低压和高压设备中。

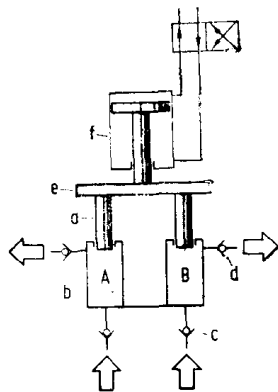


图 4-31 靠轭传动的一般柱塞泵的
计量装置示意图

a—柱塞；b—柱塞缸；c—入口阀；d—出料阀；
e—轭；f—气传动或气/液传动装置

二组分的计量装置有一个轭连接着二个柱塞。柱塞可交换地改变比例，排出的体积决定于行程的长度。低压装置可以用空气传动，而高压设备用液压传动见图4-31。

具有杠杆使动柱塞泵的计量装置，通过改变柱塞到支点的距离，可以任意调节比例。市售的低压机带有一个变速直流电动机，驱动一个枢轭见图4-32。其中有些枢轭将泵串联起来(见图4-33)它们可用在各种尺寸的模塑机上，排量为0.5~220ml。虽然，气动传动装置的特点并不象液压或直流电动机使动的柱塞速度那样恒定。但是这不影响比例精度。它们常用于低压机上。现有机器可用排量在10~200ml之间。

带枢轭的液压传动的二组分计量装置用于低压机上，可用排量从几ml到约800ml。

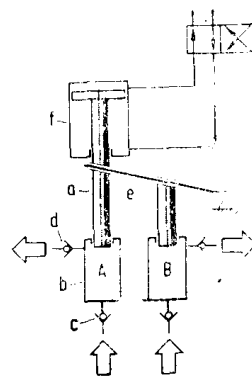


图 4-32 靠旋转轭传动的一般柱塞泵的
计量装置示意图

a—柱塞；b—柱塞缸；c—入口阀；d—出料阀；
e—旋转轭；f—气传动部件

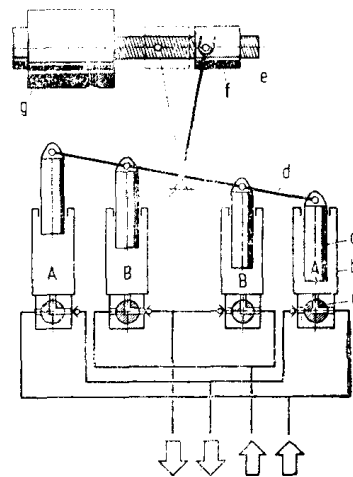


图 4-33 用直流电动机传动的串联旋转轭传动
的一般柱塞泵计量装置示意图

a—计量柱塞；b—柱塞缸；c—阀；d—旋转轭；
e—螺杆；f—直流马达；g—按钮

4.3.4 混 合

因为混合是聚氨酯加工中非常重要的一道工序，通常把混合头看作是机械的心脏，聚氨酯工艺的大量研究工作主要致力于混合技术的开发。

对混合头的要求 混合头的用途是混合各组分物料和排出反应的混合物，在混合头内有一个混合室，在这个混合室中，把各组分汇集在一起形成反应混合物。互溶的组分必须变成溶液，不互溶的组分，必须尽可能地相互分散在一起。为得到所希望的溶液或分散体系，象混合持续时间，即在混合头内的停留时间，以及混合时的输入功率这样的参数，必须加以调整(见3.4)。相互不溶的各组分只要加入添加剂，则不难形成分散体系。气体成核剂对混合有良好的作用。此外，输出量和加工温度及其对粘度的影响，对混合头起着极其重要的作用(见图4-34)。

加工时混合条件必须恒定。某种组分的超前和滞后有损最终制品的质量。对反应混合物要求以层状流动注入模具中,这样的一种要求,就象要求能用简单的方法清洗反应混合物所湿润的一切部件那样重要。维修方便和使用寿命长是对所用混合器的基本要求。

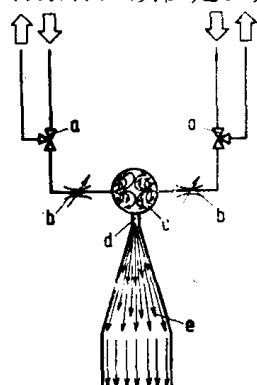


图 4-34 撞击混合头的示意图 (混合头模型)

a—切换装置; b—注射器; c—混合室;

d—节流阀; e—稳流元件

各种注孔或喷嘴。

混合室 将反应各组分汇集在一起的腔室。

节流阀 为控制混合室内压力的阻塞物。

稳流元件 使排出的反应混合物呈层流状态而使用的扩散器、浇口和导流器等。

混合原理 混合一般使用搅拌器、撞击混合器,在某些情况下还使用静态混合器,即所谓的空气混合器。在带有搅拌装置的混合头中,当物料进入混合室之后,用不同形状的搅拌装置混合各个组分。撞击混合是利用高速进入混合室的各组分的冲力进行的。为在喷嘴的出口处建立大约150m/s的速度,必须选用能产生高达 3×10^7 Pa压力的高压泵。各种组分最好以逆流的方式注入混合室。它们通过撞击以及在混合室内产生的湍流进行混合。根据物料的输出量,混合室的体积一般为 $0.1 \sim 10 \text{ cm}^3$ 。这时,通用的最小输出量大约是 $30 \text{ cm}^3/\text{s}$,而 7 L/s 的高输出量使用的愈来愈多。根据这些数值计算,反应组分在混合室内的停留时间只有千分之几秒。撞击混合可加工的最大粘度现已提高到 $2,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右。撞击混合也被称作“快速混合技术”,能够经济地加工聚氨酯材料^[28~30]。

所谓磨擦混合器,是带搅拌的一类特殊混合器,它靠锥形混合头和高速螺杆($12000 \sim 20000 \text{ rpm}$)^[31]之间的剪切力使各物料混合。与带搅拌的一般混合头相比,磨擦混合器是自清洁式的,因为它的特点是采用螺杆输送。因此,毋需溶剂。空气混合器通过加入混合室中的空气产生的湍流而达到混合的目的。这种混合原理只能用于容易混合的和低粘度的物料。

混合头设计

带搅拌的混合头 所有带搅拌的混合头基本相似,搅拌在一个通常光滑的圆筒内旋转。各组分通过入口阀进入,它们决定着间歇铸塑的时间,铸塑之后,混合室必须用溶剂清洗,然后用空气吹干。

各种混合头使用的搅拌形状不同,主要用道钉式搅拌器,但也有使用螺杆式和桨式的。

搅拌轴最好采用滑动密封环密封。搅拌器的传动装置或是利用电动机的单速传动装置,或采用频率控制、直流电动机控制或液压变速系统的变速传动装置。搅拌器的速度在 $1000 \sim 12000 \text{ rpm}$ 之间,在有些情况下可达到 20000 rpm 。

入口阀的位置应尽可能地靠近混合室,以便将物料导入混合室。这些阀被连接在一起,借助空气或液压力换位。

混合头模型 各种混合头的结构问题将通过简化的混合头模型来讨论见图4-34。不管它是否是特殊结构,包括是高压的还是低压的,均可这样认识下述各种功能元件,

换向元件 把各物料从循环系统切换到混合系统的各类阀门。

入口元件 使各物料达到所要求速度的各

混合室内的压力可用互换件调节，互换件具有能使反应混合物通过的不同孔径的小孔，或者具有可变出口孔径的节流装置。由于出口管里面装有叶片和滤网，所以物料的自旋运动遭到破坏。

搅拌器可以加工粘度高达 $40000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的物料，实用比例范围 $1:100\sim 1:1$ 。图4-35示出了为生产模塑制品而设计的带搅拌的混合头，是许多不同混合头结构的典型代表。

撞击混合头 象混合器模型所介绍的那样，大多数现代混合头的特点是具有循环系统。在早期，只采用直接系统和带有喷嘴的混合头。这种喷嘴是由柴油发动机的燃油注射喷嘴演变而来的。喷嘴中有一弹簧，它推压针栓关闭通向混合室的小孔。物料的压力以相反的方向推动针栓，克服弹簧力，喷嘴打开，物料流入混合室。弹簧力可以调节，以获得不同的开启压力，一般在 $6\sim 15\times 10^6\text{Pa}$ 之间，这样在相同的孔径内，可产生不同的注射压力。

因为在针栓和圆孔之间形成环形孔隙，它决定了物料的注射压力、密度和粘度，因此这种环形孔隙也可调节进入混合室物料的速度。当泄压时，喷嘴靠弹簧力关闭。混合室和出口的所有部件，如节流和稳流元件，铸塑完毕后均用空气吹洗。喷嘴靠物料压力控制，因此混合头上毋需再安装控制装置。这样的混合头结构简单，使用方便(见图4-36)。

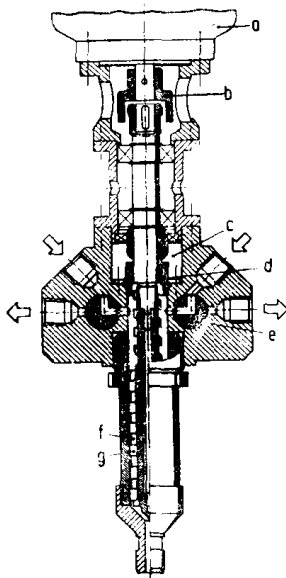


图 4-35 用于间歇铸塑的带搅拌的混合头

a—电机；b—连接器；c—润滑装置；d—密封件；e—换向器；f—搅拌；g—混合室

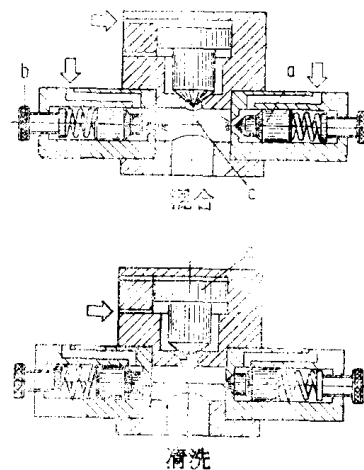


图 4-36 带有压力控制喷嘴的混合头示意图

a—弹簧加载注射喷嘴；b—弹簧弹力调节螺栓；c—混合室；d—空气吹洗阀

由于对模塑制品的要求日益提高，从70年代开始直接系统越来越多地被循环系统所代替。在首批混合头中，其中有一个混合头上装有循环和远距离操纵的换向元件，使各种物料同步进入混合室，把这种混合头叫作滑动式活塞混合头^[33]见图4-37。二个活塞用轭连接起来，用轭上的气压传动装置驱动，在混合头内作轴向运动，在循环位置时，物料流过活塞上的中心孔，并经过与混合头流道相通，与回路相连的进料孔离开活塞。当活塞沿轴向移动时，活塞上的进料孔移动到与混合室进料孔相对应的位置。当活塞相对混合室旋转时，活塞进料口的开启程度可通过调节混合室进料孔边缘的位置加以控制。这样，进入混合室的物料速度便可得到调节，同时可获得所需的压力。这种混合头是用空气吹洗的(见图4-38)。

随着聚氨酯工艺的进一步发展，空气吹洗法将被活塞清洗法所代替。

今天，活塞清洗式混合头均备有远距离制动换向元件。下面将介绍现有的几种结构：

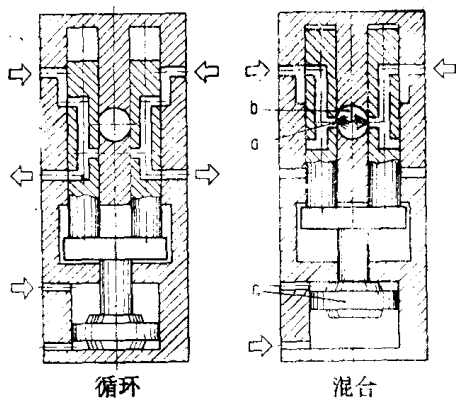


图 4-37 滑动活塞混合头的示意图

a—注射孔；b—混合室；c—气压传动装置

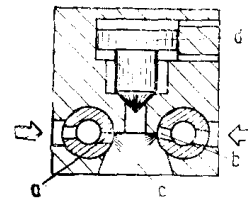


图 4-38 滑阀混合头的示意图

a—注射孔(全开)；b—注射孔(孔的开度随滑阀旋转角度减小)；c—混合室；d—空气吹洗阀

A类：具有一个换向系统的混合头，换向系统与自洁式活塞相连接，因此只需要一种液压元件。

小类

A1 用单控制活塞进行的换向和清洗。

A2 换向和清洗采用不同的装置，但致动采用机械方法联动。

B类：换向和清洗由独自液压元件控制的混合头。

小类

B1 用机械致动换向。

B2 用液压致动换向。

B3 用回流切断不进入混合室方式换向。

表4-1示出聚氨酯加工设备制造厂家各类混合头结构。这些结构是根据上述定义按类别划分的。这里要强调指出，分类并不包含对各种结构的任何评价。唯一的目的是为了对混合头结构有一个较好地了解和说明它们的功能特性。

表 4-1 按结构特点和功能分类的某些聚氨酯加工机械制造厂的混合头

换向和清洗方法					
一步法(A)			二步法(B)		
控制	机械		机械	液压	分开
活塞	连接		致动	致动	致动
(A1)	(A2)		(B1)	(B2)	(B3)
爱拉斯妥格朗	阿佛罗-卡伦		巴登非尔特	亨内基	辛辛纳梯
克劳斯-马飞	塞姆		特斯马		亨内基
马丁斯维兹	维金				

设计A1:

爱拉斯妥格朗 (Elastogran)，克劳斯-马飞(Krauss-Maffei) 在循环位置时，各组物料流过控制活塞上的流道返回机上贮罐。活塞退回，各组物料流入混合室。当活塞再向前

运动时,注射终断并重新循环。随着活塞的前移,混合室内的物料被推出^[33~35](见图4-39)。

马丁斯维兹 (Martin Sweets) 从喷嘴上的注射孔到混合室的通路靠清洗活塞关闭。该活塞也起到控制连杆的作用。由于压力和面积的关系,喷嘴体上的作用力不同,喷嘴退回,循环重新开始。如果清洗活塞退回,喷嘴注射孔打开,由于压力和面积的关系,喷嘴被推压向前,而后进行注射。循环回路关闭,物料注入混合室。注射结束,清洗活塞向前移动,关闭注射孔,于是喷嘴重新退回,重新开始循环。同时,清洗活塞清洗混合室和出口管(见图4-40)。

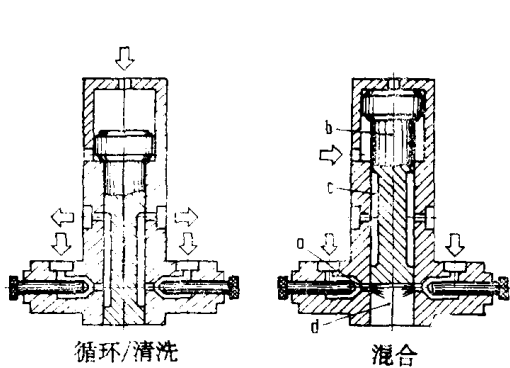


图 4-39 带循环的,用活塞控制的混合头示意图

a—注射器喷嘴; b—控制和清洗残料的活塞;
c—循环通道; d—混合室

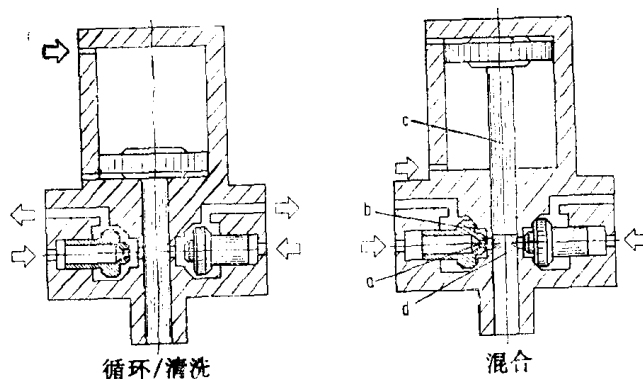


图 4-40 带压力/活塞控制喷嘴的混合头示意图

a—注射孔; b—喷嘴; c—控制活塞和清洗活塞; d—混合室

设计A2:

阿佛罗-加能 (Afros-Cannon) 这种混合头的特点是具有旋转三通阀。一个齿条和小齿轮总成,图4-41中没有示出。该总成件与清洗活塞连接,使阀门从低压循环位置转到高压循环位置,又从高压位置转到注射位置(见图4-41)。

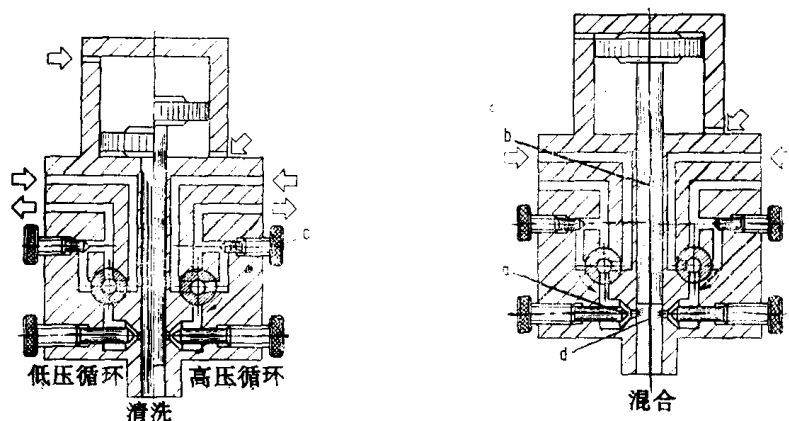


图 4-41 旋转阀式混合头的示意图

a—注射喷嘴; b—控制和清洗活塞,它与旋转阀相连接;
c—高压循环的压力控制; d—混合室

塞姆 (Secmer) 在循环状态时,靠杠杆关闭二个注射喷嘴。清洗时,活塞的作用亦象控制连杆。当清洗活塞退回时,混合室空出,喷嘴打开,因为杠杆是按清洗活塞的指令运动的。当清洗活塞向前运动时,喷嘴关闭,循环开始,混合室也得到清洗^[36](见图4-42)。

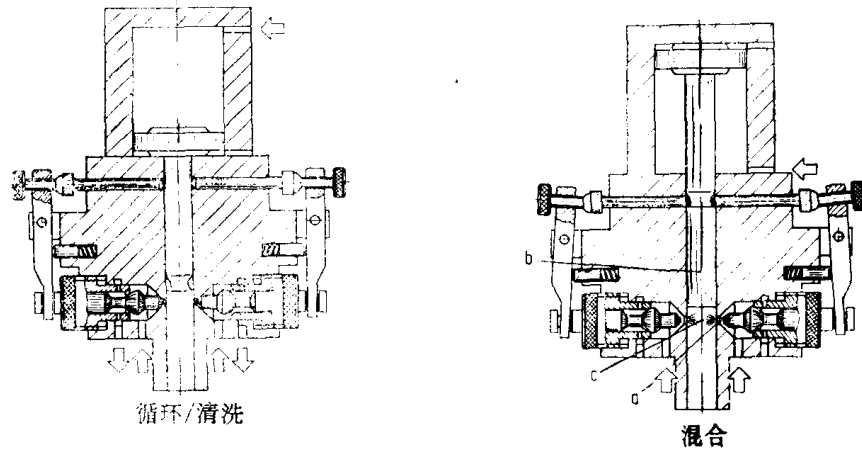


图 4-42 用旋转杠杆控制的混合头示意图

a—注射喷嘴；b—控制和清洗活塞；c—混合室

维金 (Viking) 在循环位置时，物料流过可调注射喷嘴，且到混合室的注射孔通过清洗活塞保持关闭状态。循环压力可用混合头上的节流阀调节。一个轭连接二个滑阀和一个清洗活塞。当液压传动装置运动到注射位置时，喷嘴打开，物料回路切断。为了清洗，活塞向前推动，回路重新打开(见图4-43)。

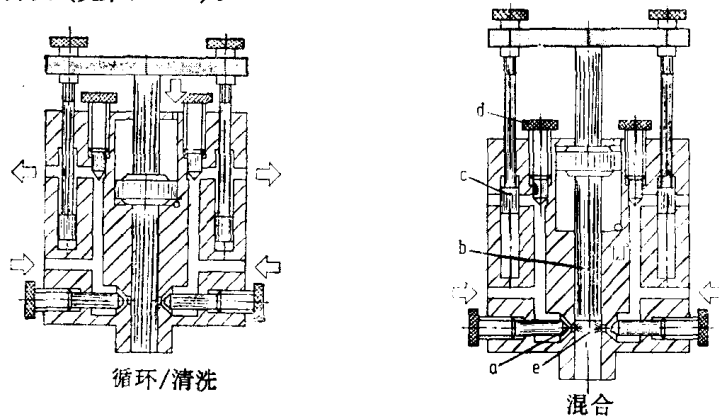


图 4-43 用双轭控制的混合头示意图

a—注射喷嘴；b—控制和清洗活塞；c—切断回路的控制活塞；
d—循环压力控制装置；e—混合室

设计B1:

巴登非尔特 (Battenfeld) 二个注射喷嘴由滑阀控制，在循环位置时，滑阀使物料通过流道返回，并插入混合室。当滑阀向前移动时，物料注入混合室，铸塑以后，滑阀回到循环位置⁽³⁷⁾，混合室用单独的清洗活塞清洗(见图4-44)。

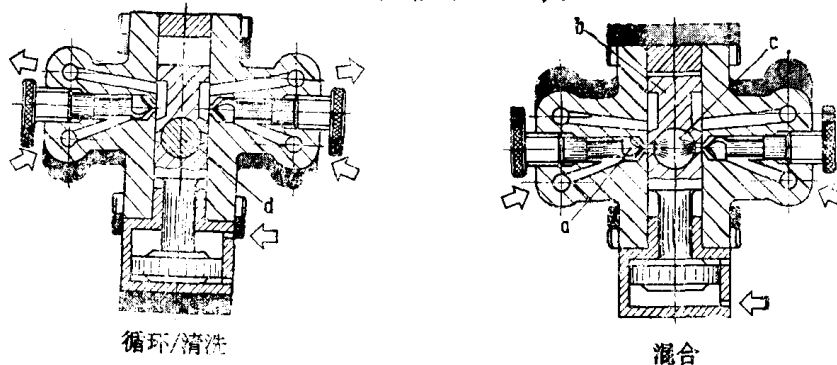


图 4-44 用方形滑座控制的混合头示意图

a—注射喷嘴；b—具有循环流道的方形滑座；c—混合室；d—清洗活塞

德斯马 (Desma) 二个活塞用一个轴连接作轴向运动。物流通过这些活塞内的中心孔, 返回到贮罐或进入混合室。用调节螺丝调节出口孔。活塞内的扇形缺口是清洗活塞上通路的, 清洗活塞垂直于混合室运动, 以便清洗混合室(图4-45)。

设计B2:

亨内基 (Hennecke) 在循环位置时, 两个销钉或喷嘴上的销钉受到液压的作用, 从而关闭了喷嘴注射孔到混合室的通路。物料通过销钉缩颈处返回到贮罐。销钉返回到定位螺钉处, 物料进入混合室并切断其循环回路, 利用定位螺钉可以调节注射速度和压力。铸塑完毕, 喷嘴恢复到循环状态, 单独传动的清洗活塞向前运动, 清洗混合室〔38〕(见图4-46)。

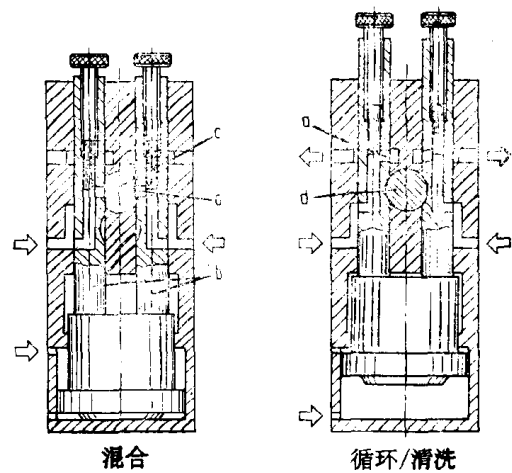


图 4-45 具有滑阀混合头的示意图

a—注射喷嘴; b—偶联滑阀; c—混合室; d—清洗活塞

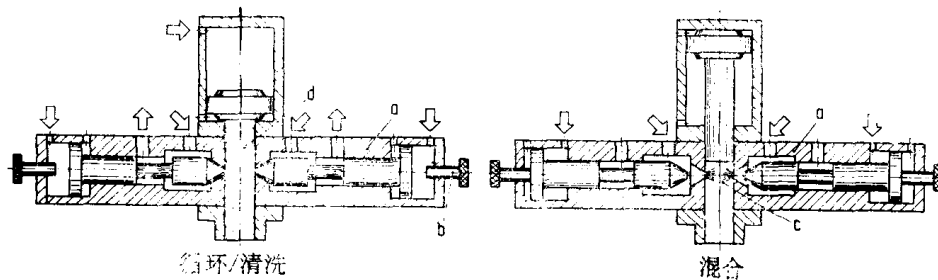


图 4-46 带液压操作喷嘴的混合头示意图

a—注射喷嘴; b—调节注射压力的螺钉; c—混合室; d—清洗活塞

设计B3:

辛辛那提米兰克伦 (Cincinnati Milacron) 通到混合室的狭长形入口孔, 由清洗活塞关闭, 它本身也是一个控制连杆。各组分沿着各自的入口孔循环。清洗活塞退回, 借助活塞的可调节定位螺钉打开入口孔, 开度可大可小; 这样, 物料进入混合室的速度和压力便得到了调节。各物料的循环, 通过计量装置上的各自阀门切断(见图4-47)。

亨内基 (Hennecke) 这种混合头最适用于加工含有磨损填料的各物料。在循环状态下, 当通向混合室的注射孔关闭时, 物料流经混合头上的喷嘴, 再通过循环管线喷嘴上的开孔返回该喷嘴。循环管线上喷嘴的结构与混合头上的喷嘴相同。当四个喷嘴同步换向后, 物料进入混合室, 这时, 物料循环管线关闭(见图4-48)。

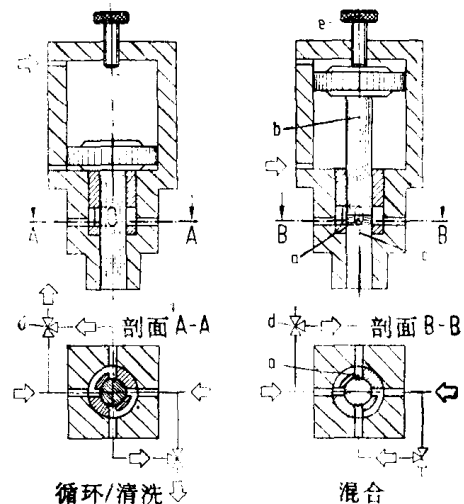


图 4-47 活塞控制的混合头示意图

设计: 辛辛那提-米兰克伦
a—狭长形注射口; b—控制和清洗活塞; c—混合室;
d—外部切断阀; e—注射压力控制装置

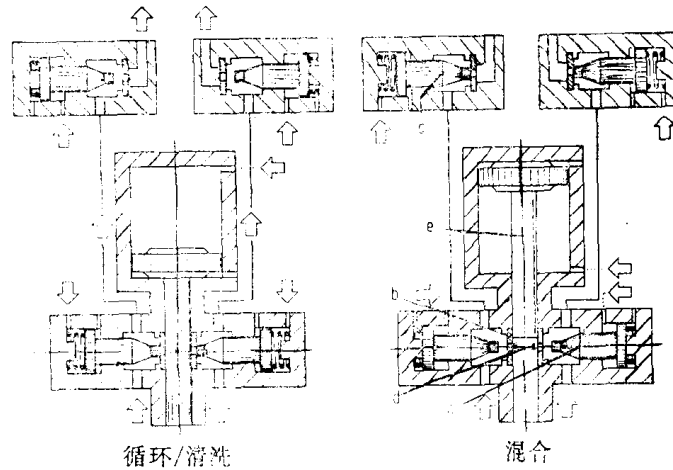


图 4-48 带有液压操作喷嘴的混合头示意图

设计：亨内基

a—液压操作的注射喷嘴；b—孔径可变换的注射孔；c—用于循环的
液压操作喷嘴；d—混合室；e—清洗活塞

用于调节混合室压力和平稳反应混合物流动的出口系统中的部件，将在“铸塑”（见 4.3.5）一节中叙述加工工序时讨论。混合和出口系统之间，不管怎样也存在着一个重要的关系。混合质量在很大程度上受出口系统的影响。若出口没有任何节流装置，物料可能在没有充分混合的情况下就离开混合室，因为一种物流状态不会形成湍流。此外，节流装置必须根据物料体系的特征加以调整。

4.3.5 铸 塑

反应混合物可以浇铸到开放式或密闭式的模具中，向敞模或向基材上铸塑时，可以采用单点或沿一定路线铸塑。向密闭式模具中铸塑需通过填充孔或浇口进行。铸塑过程必须这样设计，反应混合物经节流装置离开混合室，排除模内空气进入模具；铸塑混合物进入模具的状态必须是层流流动，不允许喷溅或形成旋涡。注射速度和撞击速度必须稳定在 $0.5 \sim 3\text{m/s}$ 之间。在混合室中，物料铸塑速度当从 $10 \sim 50\text{m/s}$ 逐渐降低时，不能将空气吸入反应混合物中，这一点是非常重要的。还有，在铸塑开始时，出口系统中的空气，不应使反应混合物中形成气泡。除要求低速铸塑与避免液流分散外，还应尽可能减少因在出口系统和浇口处残存的反应混合物而造成的物料损失。关于混合室的压力调节，反应混合物的稳流方法和出口系统的清洗等各种可能性，将在下面讨论。

混合室的压力调节 对带搅拌的混合头，可采用简单的、可互换的开孔圆片，以及可任意调节的节流装置。撞击混合头利用开孔圆片和所谓自旋圆片。当把混合头装在模具上的情况下，节流是混合室建立压力和湍流所必须的，可以引入模具中构成所谓的后混合器。对易混合的物料，尽管使用一种带有较长入口管和不另作节流的混合头，但混合质量也很好。

使用节流滑阀时，其安装位置应与出口管的轴向垂直，仍允许用活塞清洗，对压力和湍流的限制程度也能进行调节。

平稳流动的部件 所谓的分流锥是一个最古老的稳流装置。来自混合室的反应混合物被分成四股液流，四股液流的方向指向出口管的管壁。在上述的后混合器后面，安装分流锥和浇口流道，以使物料作层状流动。

清洗 混合室以及带搅拌混合器后面的所有部件，通常都用溶剂清洗。小体积的撞击混合头允许用空气清洗。

用清洗活塞清洗的混合头被称为自洁式混合头。这里还包括在熟化泡沫脱模前、后混合器的清洁。

最后，应该提一下完全没有清洗装置的特殊混合器。在每个模具上装有液压操作的喷嘴，喷嘴有1/2插在混合室中，而混合室则在模具卸开面处插入模具内。因此，熟化以后，这种残料与成品一起从混合室内取出〔40〕。

开方式模具和密闭式模具铸塑的设计实例：

图4-49表示用空气清洗的二个撞击混合器的出口系统。混合室内的压力靠开孔圆片调节。反应混合物由分流锥稳流。这种装置可以使用不同形状和长度的出口管，以适应各种铸塑方法。通常，用空气清洗混合头操作简便，可有多种铸塑位置。

也可以使用自洁式混合头，它适合敞模铸塑。其中某些混合头的特点是混合室和出口管之间成“L”型配置〔41〕(图4-50)。为达到层状流动。需要选择混合室的直径。混合室和出口管均用活塞清洗。混合室的压力与液流的偏斜和摩擦情况有关。若从节流情况看，有些混合头还要考虑出口管清洗活塞的位置。

带节流滑块的混合头综合解决了一系列加工要求(图4-51)。在混合室出口处，滑块垂直地移动到混合室清洗活塞的路径上。滑块上有一个圆孔，清洗活塞可以通过该孔穿过滑块，进一步通过出口管，以进行清洗。在铸塑位置上，清洗活塞退回时，把滑块推到一个与清洗活塞运动路径不完全相吻合的位置上，这样滑块圆孔便产生一种节流作用，节流程度的微调装置来调节。当物料流出由滑块形成的混合室时，靠液流对着出口管的管壁分流，从而达到平稳流动的目的。清洗时，滑块移动到其圆孔完全与清洗活塞路径相吻合的位置上，而后清洗活塞继续向前移动，将滑块孔和出口管内的物料压入模具中〔42〕。在对浇口系统没有严格要求的条件下，这类混合头可适用于无流道的浇口系统〔43〕。RIM工艺中，混合头装在模具上的一个部件上。浇口就在模具的卸开线上，因为在卸开线上也是平稳流动和平稳铸塑体系的元件。

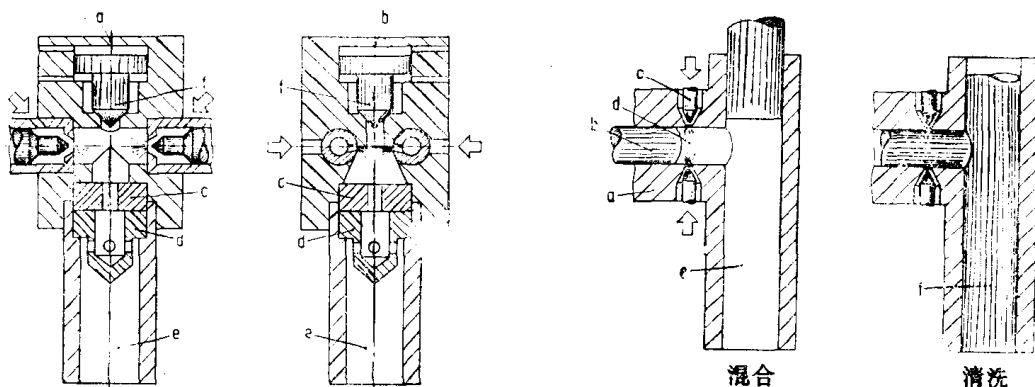


图 4-49 带压力控制喷嘴和滑阀的混合头输料系统

a—带压力控制喷嘴的混合头；b—用滑阀控制的混合头；c—节流装置；d—稳流元件（分流锥）；e—排料管；f—空气清洗阀

图 4-50 L-型清洗活塞的输料系统

a—混合头；b—控制和清洗活塞；c—排料管；f—排料管的清洗活塞

后混合器是机加工到模具上的，常常与装有混合头的模具结合使用〔44〕。后混合器可以建立必要的节流效应，帮助改进混合和平稳流动。流通和铸塑系统产生所需要的层状流动。

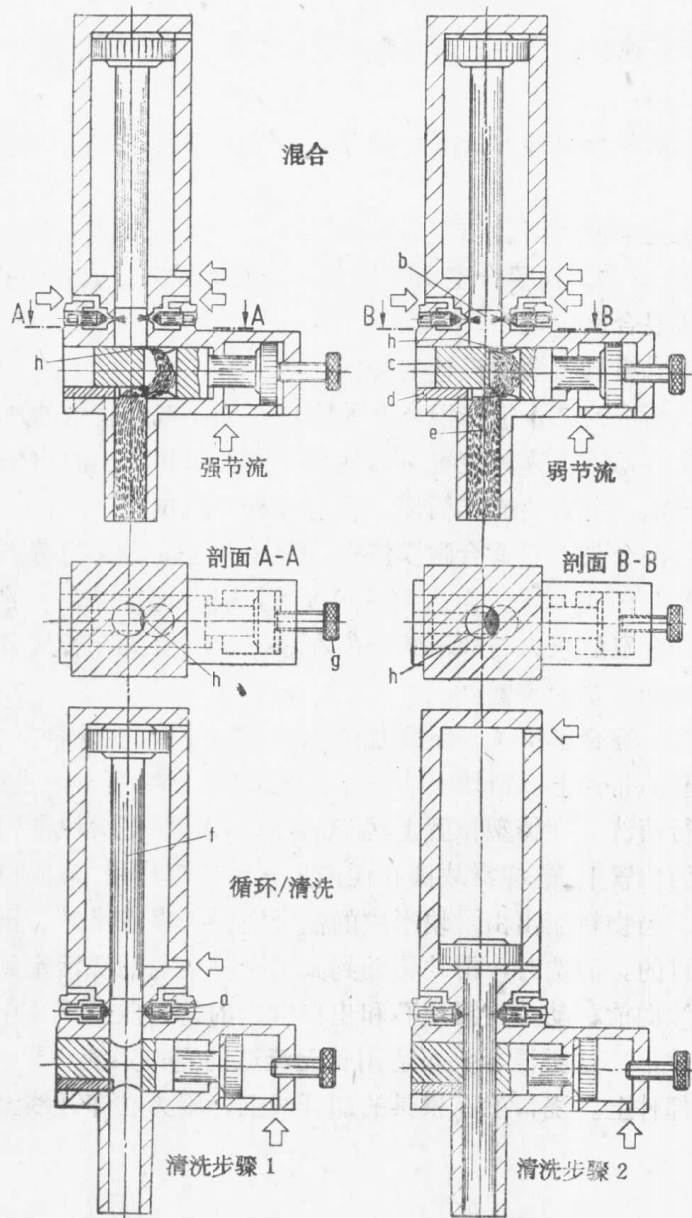


图 4-51 带有节流滑块的（带有节流滑块的混合头）输料系统
 a—注射喷嘴；b—混合室；c—节流滑块；d—键；e—排料管；f—混合室、排料管和节流滑块的清洗活塞；g—节流调节螺钉；h—节流通道截面

图4-52示出在模具上带后混合器和扇形浇口的混合头。根据图4-53所示，节流效应和液流的

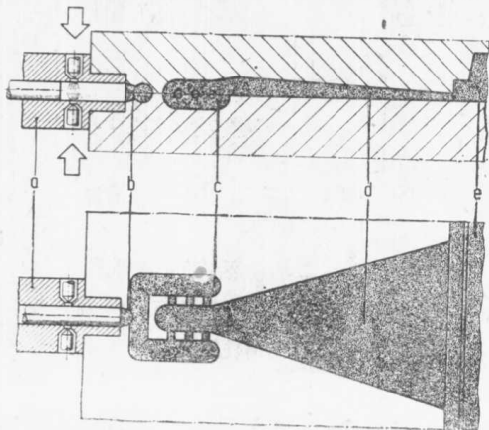


图 4-52 带后混合器和扇形浇口的铸型系统
 a—混合头；b—节流装置；c—后混合器；
 d—扇形浇口；e—模腔

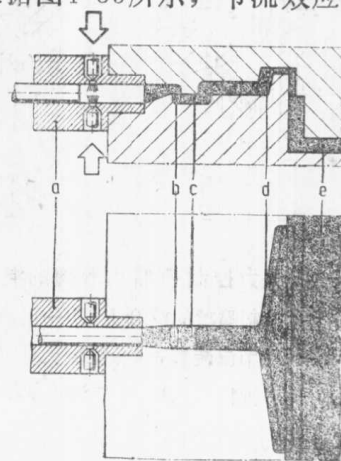


图 4-53 带有折流器和阻流挡的铸型系统
 a—混合头；b—节流阀；c—分流装置；
 d—阻流口；e—模腔

平稳作用，由控制偏差和上、下模的部件决定。控制偏差通过其横截面积加以调整，以适应物料的输量。

4.3.6 工艺控制

由于对聚氨酯制品质量和生产经济的要求日益提高，所以必须改进对工艺的控制。最重要的有各种化学品的温度；流量；比例；密度；压力；铸塑时间；充气作用；模温。

计量装置靠标定泵得到的流量对定位游标或对转速和各种排料压力的曲线图来调节。图4-54示出了这一方法。各种组分由回路管线返回，从混合头到机上贮罐或直接从混合头流入一个桶内，然后称重。用获得的曲线图或通过计算的方法，找到泵在不同流量和比例时的泵的调整位置。

压力主要是用压力计来测量的。温度用温度计或热电偶测定。在近代，越来越多的机械用可编程序控制器和微信息处理机控制，而不用继电器控制。这种方法可以提高聚氨酯的加工质量和生产效率^[45]。

计算机控制程序设计如下：一个控制机构控制设备元件的开关，例如电机和阀门。测量装置接收来自压力、物料温度和模具温度、流量和物流密度等测量装置的信号。然后，这种信息经处理，将信号传输给泵的游标、压力控制阀和加热或冷却器的调节装置。计算机系统的一个主要优点是在机械和操作人员之间，能够通过阴极射线管（CRT）和键盘或终端进行通信。可用普通语言查找指令和提供指令，以及发出干扰信号。工艺参数可以记录下来，以便跟踪程序，改进质量^[46]。

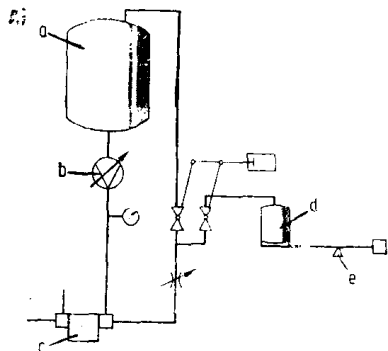


图 4-54 采用称重法的高压机校正程序示意图（只阐述其中一部分）

a—机上贮罐；b—计量装置；c—混合头；d—吊桶；e—天平

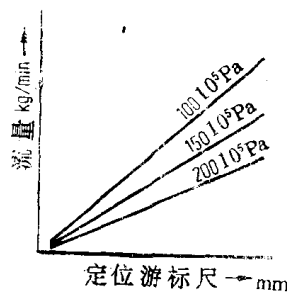


图 4-55 在不同压力下泵流量对游标位置的曲线图

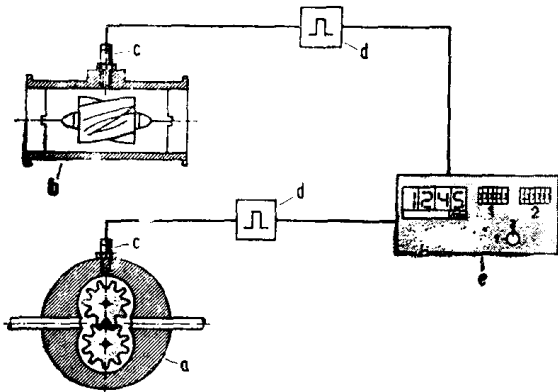


图 4-56 高压流量计

a—计量高粘度物料用齿轮式流量计；b—计量低粘度物料的涡轮式流量计；c—传感器；d—信号放大器；e—数字显示器

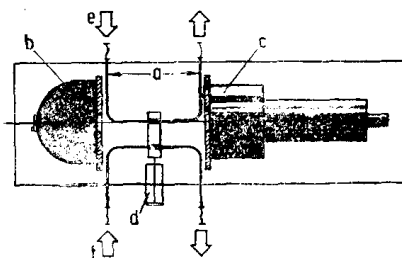


图 4-57 以射线吸收为原理测定高压下组分密度和低压下充气作用的密度测定装置

a—吸收长度；b—辐射源；c—接收器（闪烁计数器）；d—可测定多于一组分的试管更换器；e—多元醇；f—异氰酸酯

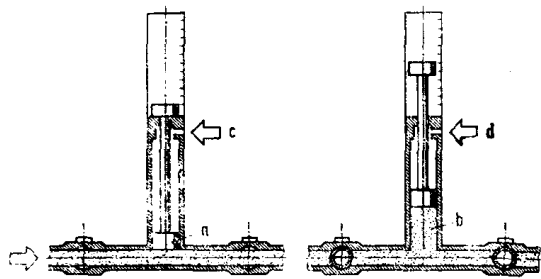


图 4-58 根据泄压法测定充气作用的仪器

a—起始位置；b—测定位置；c—关闭压力，
大致 $1.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ ；d—测量压力 $0.2 \sim 2 \times 10^5 \text{ Pa}$

数，传感元件不插入驱动齿轮或涡轮的物流中。将该信号放大、稳定，而后以体积流量的形式显示出来。

单行程活塞泵，是通过测定活塞或柱塞的移动速度来测定它的流量的。

各组分的化学计量比例按重量份数计算。既然计量装置是以体积排量为基础的，因此为了正确的加工，必须知道各化学品的密度。由于密度测量仪器是以物质对射线吸收作用为原理的，可以测定高压下的密度，计算重量比例，以及测定低压下的密度，以获得有关充气作用方面的数据^[47]。

测定充气作用的另一种方法是以分散在化学品中的气体的可压缩性为基础的。物质膨胀，上推活塞，用阀门锁定，直到与大气压平衡，减小气压，物料膨胀，增加的体积便是充气作用的测定值。

越来越多地使用压力转换器测定压力，压力转换器是以应变仪或压电晶体为基础制造的。

现代加工工艺的水平是采用闭环电路进行温度控制，正如在“条件调节”一节中所提到的那样，尽管测量和限定其它参数只是为了发出警报。更先进的机械的特点是流量、压力和充气调节装置，构成闭环控制系统。这些装置与微信息处理机结合使用，会进一步改进加工工艺^[48~51]。

参 考 文 献

1. German Patent 1066 349 (1952) Bayer AG.
2. German Patent 901 471 (1949) Bayer AG.
3. German Patent 1 026 519 (1953) Bayer AG.
4. German Patent 1 114 313 (1955) Bayer AG.
5. German Patent 1 152 532 (1961) Bayer AG.
6. German Patent 1 141 778 (1959) Bayer AG.
7. Keuerieber, B., D. Rumpff: *Kunststoffe* 61 (1971) 639.
8. Pahl, F. W., K. Schueter: *Kunststoffe* 61 (1971) 540.
9. Wirtz, H., K. Schulte: *Kunststoffe* 63 (1973) 726.
10. Schneider, F. W.: *Int. Tagung, Schaumkunststoffe des Fachverbands Schaumkunststoffe*, Frankfurt, Düsseldorf 1978.
11. Wirtz, H., K. Schulte, in: *Kunststoff-Maschinenführer*, 541, Carl Hanser Verlag, München, 1979.
12. Bayer AG: *Bayer Polyurethane, Verfahrenstechnik*, 35, Leverkusen 1979.
13. German Patent 1 067 207 (1955) Bayer AG.
14. Epp, U.: *Herstellung von Großteilen aus PUR-Schaumstoffen*, Speyer, Zehner & Huethig Verlag, 1974.
15. Piechota, H., H. Roehr: *Integralschaumstoffe*, München, Carl Hanser Verlag, 1975.
16. Wirtz, H., K. Schulte: *VDI-Z* (1977) No. 24 and 25.

17. *Petersen, M.*, in: Technologie von PUR Integralschaumstoffen, 3, Düsseldorf, VDI-Verlag, 1979.
18. *Becker, W.*: Reaction Injection Molding. New York, van Nostrand Reinhold Company, 1979.
19. *Ragaller, J.*: PRI-Meeting, London, 1979.
20. German Patent 2 146 209 (1971) Krauss-Maffei AG.
21. German Patent 2 245 082 (1972) Elastogran-Maschinenbau GmbH.
22. *Vetter, G., U. Osinski*: Dosieren in der Kunststofftechnik. Düsseldorf, VDI-Verlag, 1978.
23. *Boden, H., K. Schulte, K. Seel, C. Weber*: Kunststoffe 68 (1978) 510.
24. U.S. Patent 3 908 862 (1975) Cincinnati Milacron.
25. U.S. Patent 4 008 829 (1977) Cincinnati Milacron.
26. German Patent 2 805 946 (1978) Bayer AG.
27. German Patent 2 940 208 (1979) Bayer AG.
28. *Osinski, U.*: Int. Konferenz, Zellige u. Nichtzellige Polyurethane, in Strasbourg. München, Wien, Carl Hanser Verlag, 1980.
29. *Tucker, C.L., N. P. Suh*: Polym. Eng. Sci. 20 (1980) No. 13.
30. *Lee, L. J., J. M. Ottino, W. E. Ranz, C. W. Macosko*: Polym. Eng. Sci. 20 (1980) No. 13.
31. German Patent 2 229 648 (1972) Desma GmbH.
32. German Patent 2 219 389 (1972) Bayer AG.
33. German Patent 2 007 935 (1970) Krauss-Maffei AG.
34. German Patent 2 538 437 (1973) Elastogran Maschinenbau GmbH & Co.
35. German Patent 2 607 641 (1976) Admiral GmbH.
36. German Patent 2 602 669 (1975) Secmer, France.
37. German Patent 2 515 579 (1975) Battenfeld GmbH.
38. German Patent 2 364 501 (1973) Bayer AG.
39. German Patent 2 855 916 (1978) Hennecke GmbH.
40. German Patent 1 948 999 (1969) Bayer AG.
41. German Patent 2 327 269 (1973) Krauss-Maffei AG.
42. German Patent 2 612 812 (1976) Bayer AG.
43. German Patent 2 348 658 (1973) Bayer AG.
44. German Patent 2 252 201 (1972) Bayer AG.
45. *Coblenz, R.*: Lehrgang an der Techn. Akademie Esslingen, Technologie der Polyurethane, 1979.
46. German Patent 2 936 223 (1979) Bayer AG.
47. German Patent 2 933 327 (1979) Bayer AG.
48. *Wirtz, H., K. Schulte, W. Ebeling*: Kunststoffe 67 (1977) 612.
49. *Meridies, R.*: Plastverarbeiter, 31 (1980) 394.
50. *Schlueter, K.*: Int. Konferenz, Zellige und Nichtzellige Polyurethane, in Strasbourg. München/Wien, Carl Hanser Verlag, 1980.
51. *Thiele, H., H. D. Zettler, J. Wallner*: Kunststoffe 70 (1980) 324.

第五章 软质聚氨酯泡沫塑料

5.0 引言

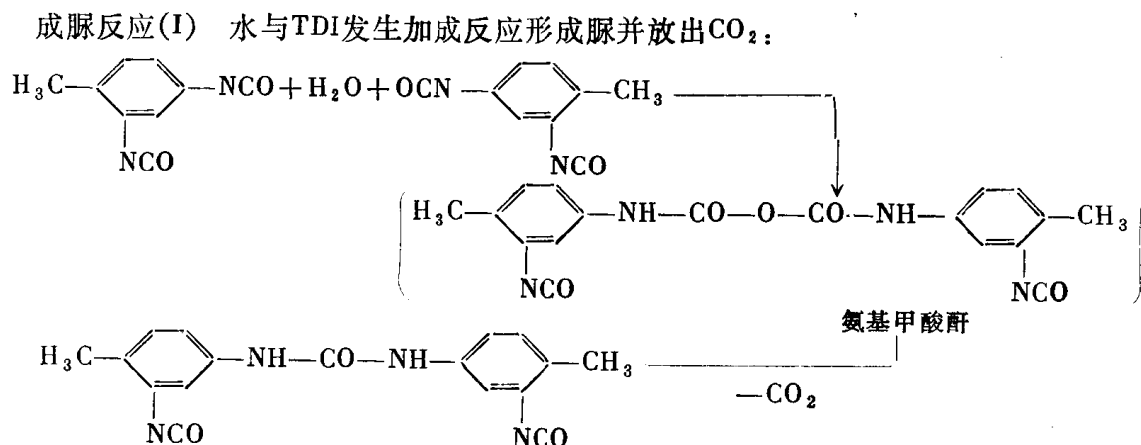
聚氨酯软质泡沫塑料(以下简称聚氨酯(PU)软泡)应满足下列要求:具有一定的抗负荷能力(定义,DIN7726),泡孔为开孔,能透气,形变具有可逆性。A.Hoechtlen及其同事在O.Bayer发明聚氨酯之后的第15个年头,即在1952年首次进行了聚酯型聚氨酯软泡的中试生产^[1,2]。在以后几年中,聚氨酯软泡配方和加工方法的大力发展为工业化生产打下了基础。

仅两年之后,由拜尔和孟山都公司创办的莫贝化学公司在1954年将聚氨酯和TDI 80(代替传统的TDI 65)为基础的聚氨酯泡沫技术引入美国市场。

虽然1951年^[3]就发现聚醚适合生产聚氨酯泡沫,但能够安全地控制聚醚型“一步法”生产工艺,却是在1958年使用含高效胺催化剂、特效锡催化剂^[5]和有机硅酮泡沫稳定剂^[6]的配方之后才首次获得成功。至今,90%的聚氨酯软泡是用聚醚和TDI生产的,因该体系改进了泡沫体的回弹性并具有较好的老化性能。

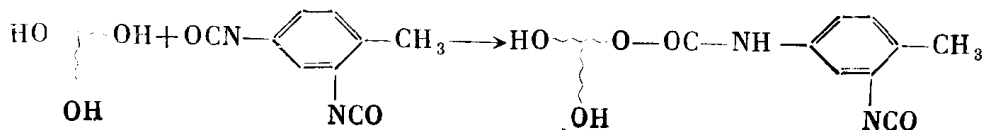
到1964年,TDI和聚-MDI的混合物与环氧乙烷封端多元醇的反应,为生产高回弹(HR)或冷熟化泡沫体开辟了新的途径^[7]。同时,也用聚合MDI研制出具有特殊缓冲性能的半硬质泡沫体。

化学 聚氨酯软泡的形成依靠两个基本反应(见第2章),以2,4-TDI为异氰酸酯组分时其反应如下:



第一步形成的二芳基取代脲含有游离-NCO,可再与水反应,使链增长形成聚脲(缩聚)或参加II式反应。产生的CO₂使反应混合物膨胀,得到具有开孔结构的泡沫。叔胺可以催化成脲反应(见3.4),当与有机锡化合物同时使用时,能产生协同催化效应(见3.4)。

氨基甲酸酯反应(II) 含OH基的支化多元醇与TDI发生加成反应,形成氨基甲酸酯:



低分子量预聚体的游离—NCO基进一步与OH基反应,完成链的增长和支化(加聚作用),或按反应I历程与水发生反应。有机金属化合物,特别是辛酸亚锡可以催化氨基甲酸酯反应。

此后,—NCO基的相对反应范围为:

脲—→缩二脲

氨基甲酸酯—→脲基甲酸酯

对异氰脲酸酯的形成反应还没有进行过充分的研究。

聚氨酯软泡按使用多元醇的种类分成聚酯型和聚醚型泡沫体,根据泡沫体的弹性也可分成普通泡沫体和高回弹泡沫体。半硬或半软质泡沫体也称特殊泡沫体。

生产泡沫的两种方法的显著区别是:①连续的块状泡沫体加工工艺,目前,在全硬度(硬度从超软到高载荷)聚氨酯软泡的需要量中,有80%以上的软泡是用这种方法生产的。由制备的块状泡沫再加工成所需的泡沫制件。

②间歇模塑工艺:在这种方法中,所需形状的泡沫制件是直接相应的模具中发泡制得的。该工艺减少了生产工序,特别是在其他材料与聚氨酯泡沫复合加工时更是如此。

5.1 块状泡沫

聚氨酯块状软泡是连续或间歇生产的半成品,最后切割成所需要的大小和形状。块状软泡仍然是聚氨酯原料最大的应用领域。1979年产量145万吨,全世界所产聚氨酯原料,有一半左右用于块状软泡。

5.1.1 块状软泡的生产

生产块状软泡的大型工厂可分五个生产区:发泡区;泡沫密度 β -射线监测和定长切割区;块状泡沫熟化区;块状泡沫储藏区;块状泡沫加工区。

为了防火,这些生产区应该用防火板相互隔开,因此,必须设计一套运输系统。

5.1.1.1 生产块状软泡的机械设备

机械设备和加工工艺的发展是大量应用这些材料的先决条件。

1952年, Hennecke GmbH首次制造出生产块状软泡的半连续化机械装置,并由Leichtgummi GmbH (Vorwerk Gruppe) 在德国投入运转。其基本原理沿用至今。自那以后,全世界已有500多家工厂使用这种装置,当然,其生产能力显著提高。目前生产能力达500kg/min者是相当普遍的(已为各种泡沫体系所证实)。除了这些生产能力较大的装置外,还有生产特种泡沫的较小装置,以便为较小的市场服务或在较少的工厂中使用。

生产块状软泡的机械设备,必须完成以下加工程序:从原料储槽中输送各反应组分;计量并混合各个组分;将混合物连续输送到纸模上;发泡反应时输送泡沫,并移走形成的泡沫体;排除发泡时所形成的挥发性产物。

因此,设备可分成几部分:喂纸器;具有混合头和控制板的“过桥”(前部分);具有排风道的输送带、纸模卸除装置、切割装置及产品输送装置。

输送反应混合物所需要的U型纸模,通常是由纸辊上直接导开的宽纸带经适当折叠而成的,也可将一张底纸和两条侧纸粘在一起制成。实际上使用强度为80~120g/km²的牛皮纸。纸的粘接强度颇影响其使用效果。另外也可用各种自隔离纸(用硅酮处理的,涂以聚乙烯或

聚丙烯的) 和聚乙烯薄膜。这类自隔离纸特别有利于快速反应体系,因它们与泡沫容易分开。纸和薄膜只能使用一次。(图5-1)

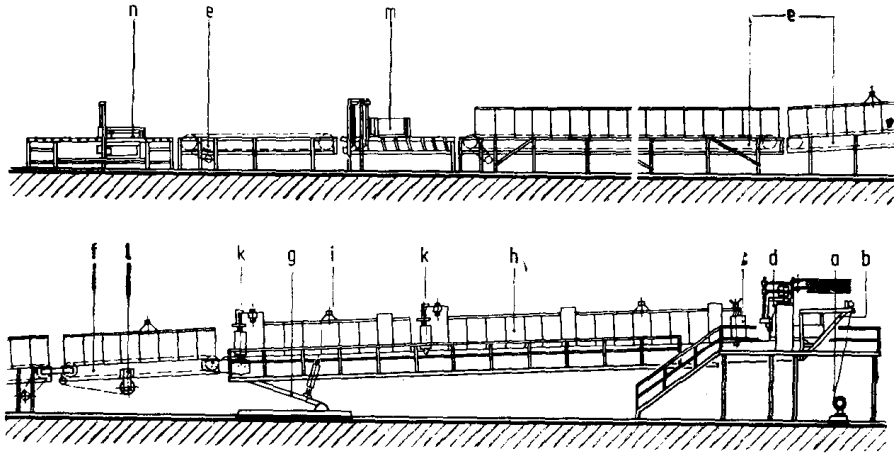


图 5-1 块料发泡机示意图

- a—底纸喂纸器; b—底纸折叠器; c—侧纸喂纸器; c—混合头;
 e—输送带; g—液压升降器; h—排风道; i—排风管; k—侧纸卷
 取装置; l—底纸卷取装置; m—毛边切锯; n—横切锯

主要液体反应组分的计量和混合,是用第4章中所介绍的泵组和混合室系统完成的。实际上应用的是高压和低压原理。

为了“铺设”(铸塑)反应混合物,横向移动的混合头沿纸模的整个宽度从一端移向另一端,只有这样才能使反应混合物均匀分布在纸模上。为避免纸模两个侧面上的物料过剩,应调节横向往返移动混合头的转弯点。混合头的出口是一根装有挡板的管子,可以装上锥形分流器,以减少铸塑料飞溅。

使用固定混合头也能达到平稳“铺放”的目的。铸塑料分别流入两个出口,以两股液流浇注在纸模上。反应混合物最初还完全是液体,能均匀地流淌在输送带纸模的整个宽度内。在纸模整个宽度的上方有一个横式分配杆,因流面宽,铸塑料分布非常均匀。输送的混合物是清澈的液体,还是乳白液,这取决于横式分配杆的体积和泡沫体系的反应性(图5-2)。

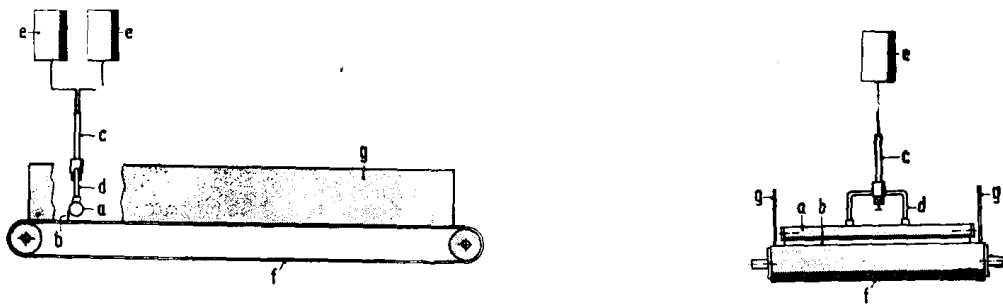


图 5-2 分配杆

- a—横分配杆; b—挡板; c—总导流管; d—注料管; e—容器;
 f—输送带; g—纸模侧壁

铸塑工艺的进一步改进是采用槽式法(Maxfoam法,见5.1.1.2)。这个槽置于输送系统的前面。以此法铸塑的混合物呈乳白状,铸塑宽度与输送带的宽度相同。

在连“桥”的旁边置一合适的控制板,以集中调节和操纵所有机械设备的动作,操作人员必须能通过控制板监视所有泡沫组分。用与一报警系统相连的计量装置控制反应组分的进料比例是非常重要的。报警系统能发出可见的或听得到的信号,并在供料管线中压力一旦下

降时，可使机器自动停车。

注有反应混合物的纸模借助压板输送带向前移动。为防止块状泡沫底部产生缺陷，输送带的表面应十分平滑。除了钢带板输送带外，偶尔也使用橡胶输送带。输送带的传动及速度控制，最好使用可进可退的无级变速传动装置。生产中，输送带的速度控制在 $3\sim 10\text{m}/\text{min}$ 范围内，传动装置必须能保证输送带的移动平稳、速度恒定。

为使块状泡沫无缺陷，输送带必须沿发泡方向与混合头之间呈倾斜状态。这样，已铸塑的物料才能流到一起并形成反应区域(见5.1.1.2)。

调节输送带的倾斜角度，可改变泡沫的升起高度。如果倾角较陡，反应混合物便会很快流到一起，而输送带速度降低，形成较厚的泡沫。采用此法时，必须仔细调整输送带的速度，以防止液体混合物在已成型的泡沫下面流动，否则，在泡沫中可能形成裂缝。

使用液压升降机或手动、机动可调螺旋升降机，可在 $1\sim 10^\circ$ 范围内调节输送带的倾斜角度。简单设备通常使用 4° 左右的固定倾角。输送带的运行长度为 $12\sim 40\text{m}$ ，这取决于设备的生产能力。

在倾斜输送带的出口处可使用以类似方式驱动的水平式辊道输送器，继续输送泡沫块。另外，泡沫块急剧地流放到水平辊道上，可能导致泡沫受到压缩，特别是很厚的泡沫块。为了避免这种情况，最好在输送带和水平辊道之间再装一个倾斜度较小的输送器。所有输送器的传动装置必须同步，以免泡沫受到压缩和拉伸。

最初，物料部分发泡。这时，泡沫体还没有足够的强度支撑它自身的重量，由于使用U型纸模也支撑不住，所以沿着输送带两侧安装硬质侧壁。对大多数设备来说，侧壁是固定的，纸模沿着侧壁移动。有时也使用移动式侧壁。若用机动或人工传动的可调的螺纹轴，甚至在生产时也能改变侧壁之间的距离，从而改变泡沫体宽度。发泡结束后， CO_2 和氟利昂发泡气体、少量异氰酸酯和胺从泡沫块中逸出。这些气体不能进入操作区，所以整个反应区都是密闭的，并装有通风系统。大型工厂通风系统的通风能力必须达 $60000\text{ m}^3/\text{h}$ 。排放的气体可通过适当装置净化，然后再排放到环境中(见第十四章)。

在泡沫体还没有完全硬化之前就要取下纸模的底纸和两张侧纸。使用牛皮纸时，定时操作时间为 $3\sim 10$ 分钟。纸模取出时间聚酯型和高回弹泡沫体可比聚醚型泡沫体早一些。经过特殊修整或涂复的纸模，使用时间可以延长。平均计算，大约有1%的泡沫粘在纸上。生产中，首先从纸模侧壁一末端移去壁纸，然后在泡沫体到达水平辊道的过渡点时移去底纸。纸模移出装置用滑动离合器传动，以便在恒定张力和与输送带速度同步的条件下，将纸模从泡沫体上剥掉。

在现代工厂中，纸模移出后，泡沫体通过一台 β 射线密度监测装置，然后送去锯断，把泡沫切成各种长度。目前已研制出全自动的横切锯。这种锯的移动速度与泡沫同步，可达 $10\text{m}/\text{min}$ ，泡沫体锯口成矩形。切割长度用长度测量装置控制。这种测量装置利用一种光束或机械传动的计数器来开动切割设备。横切锯装有保持在拉紧状态下的环形带锯锯条，而有些切锯是用往复式刀锯进行切割，第三种是闸刀式环形带锯。

按规定，切割后的泡沫块应通过磅秤，根据它们的重量与发泡时所加入的原料，计算产率。

5.1.1.2 加工工艺

如上节所述，块状泡沫体的连续加工设备按“一步法”工艺处理原料。

因为输送带在注料区内带体倾斜，混合物形成反应区见图5-3。

反应区 I 含液体混合物，发泡仍不明显；混合物在反应区 II 变成乳白“指状物”；反应区 III 内发泡，直到泡沫达到最终高度；泡沫升起之后泡孔打开，并逸出发泡气体。

反应区 I 的长短取决于反应混合物的起始反应时间，输送带倾斜度、单位时间内设备的产量和输送带速度。起始反应时间较长、倾斜度较陡、产量较大和输送带速度较快，则反应区 I 较长。如果 I 区太长，泡沫厚度较薄，甚至在极端情况下会产生流线体；如果 I 区过短，液体混合物会在升起泡沫的下面流动，使泡沫内产生裂缝。

整个发泡过程在 60~120 秒（升起时间）内完成，这取决于原料体系和配方。再经 40~100 秒钟（熟化定型时间）之后，泡沫体达到足够强度，可承受加工处理。泡沫体尺寸可调到预计大小，其最大宽度取决于机械设备中输送器的构造。大型装置生产的泡沫体最大宽度可达 220cm，而小型装置为 160cm。发泡过程中，如侧壁相隔较远，移动可调侧壁，能改变泡沫体宽度。泡沫体高度取决于装置的生产能力及要求的泡沫密度。输送速度愈大和密度愈低，则泡沫体愈高。另外，反应混合物的活性及输送带的倾斜度也影响泡沫体的高度。根据目前的工艺水平，泡沫体高度可达到 100~120cm，泡沫长度也按实际需要调整。例如，用于纺织部门的片材需要切得既薄又长。为了能采用长片泡沫体的切割方法（见 5.1.1.4），要求泡沫体的长度必须在 60m 或 60m 以上。相反，制造垫子时，短泡沫体的长度最好为 10m。保持原料温度恒定对生产块状泡沫相当重要。很显然，因为发生化学反应，温度对生产会产生很大影响。由于在泡沫制造过程中同时会发生各种反应，所以温度有很小的变化也会造成不良后果，必须把原料温度严格控制在 20~25℃ 范围内。

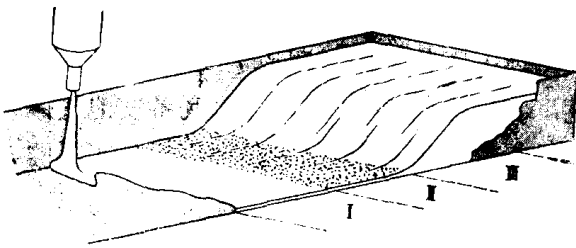


图 5-3 反应区示意图

I—注有液体混合物的区域；II—乳白区；III—升起区

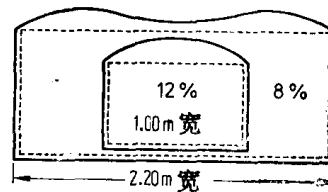


图 5-4 切割损失与泡沫块大小的关系

纸模发泡工艺所形成的泡沫块，顶部是拱形的，这是由于摩擦而使侧壁处的反应混合物升起速度低于中间的速度。拱形顶的形成，降低了有用泡沫的产量，而且泡沫块愈小，切割损失愈大见图 5-4。

矩形断面块状泡沫体生产技术的开发，有效地提高了它的生产率。

这些工艺中最老的是 Draka—Petzetakis 法^[9,10]见图 5-5。该法是向上牵引 PE 薄膜，其速度与泡沫上升速度同步，以降低侧壁上的摩擦，制得接近平顶的泡沫块。这种工艺所生产的泡沫体与常规发泡的一样，具有上皮层和底皮层。

Maxfoam 工艺中^[11]见图 5-6，在最初发泡时，泡沫混合物的向下移动是借助一个槽和降落板的作用来完成的。这个槽子横跨泡沫块的整个宽度，降落板的倾斜度必须根据泡沫的升起时间和输送器的速度进行调整。另外，将纸模的壁纸进行全高度浸湿，可以降低泡沫沿壁纸移动的摩擦力，防止泡沫体形成拱顶面。用这种工艺成型的矩形泡沫块表明，上皮层厚度与普通泡沫体相同，但底皮层稍薄一些。

采用 Maxfoam 工艺时，要求在发泡初期泡沫体系粘度增长缓慢。各种泡沫体系可通过降低活性的办法调整，使其满足这些要求（见 5.1.1.6），但聚酯型泡沫不能在 Maxfoam 机械设备上进行加工。

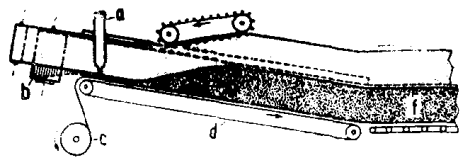


图 5-5 Draka-Petzetakis工艺
a—混合头；b—侧壁纸；c—底纸；d—输送机；
e—塑料薄膜；f—泡沫

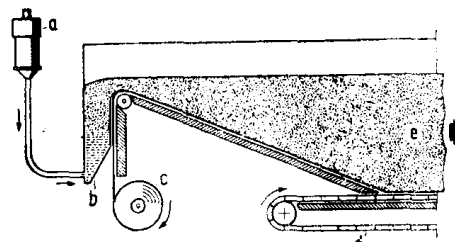


图 5-6 Maxfoam工艺
a—混合头；b—槽子；b—底纸；
d—输送带；e—泡沫

在最初的Maxfoam工艺中，只有中断发泡过程才能改变泡沫宽度，因为必须更换槽子和降落板。在进一步开发的Varimax工艺中，使用三块降落板及宽度可调的槽子，便能在发泡过程中在一定范围内改变泡沫宽度。

Henneck-Planibloc工艺^[13,14]见图5-7，使用盖板，盖板可移向正在升起的泡沫上，借助盖板压力防止拱顶泡沫块的形成，但不能压实泡沫。在盖板和泡沫表面之间插入纸带必须非常仔细，否则容易形成较大的气泡，使泡沫表面产生弹坑似的缺陷。因此，纸带应借助导辊或导杆引到反应区I内仍是液体混合物的表面上。为了均匀地铸塑混合物，最好使用具有卸料支管的固定混合头。导辊可使混合物在整个泡沫宽度上进行再分布。制造矩形泡沫块可以提高生产率，同时，采用这种工艺还能使原来用于形成上表皮的聚氨酯物料获得部分发泡。

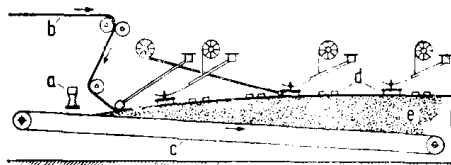


图 5-7 Hennecke Planibloc工艺
a—混合头；b—顶部纸带；c—输送带；d—盖板；e—泡沫

块状泡沫的底部也能加以改进。反应混合物一般是在室温下浇注在输送带上，在生产过程中逐渐升温，混合物在此区域不能适当反应，部分材料则渗透到纸上，并形成致密的底层。若把输送带加热到40℃，生成的底皮量降到最低程度，而得到的泡沫比原来增加2%。如果制造矩形泡沫块，根据采用的工艺及所生产的制品大小，可以节省材料3~8%。

其他几何形状的块状泡沫，可用相应形状纸模进行连续生产。几年来，如用于层合材料的薄型制品，都是借助削片机由矩形块状泡沫切割而成。该法产生的废料为20~40%。

六十年代中期，开发了圆柱形泡沫体生产工艺。在Reeves Brothers工艺中^[15]见图5-8，铸塑有反应混合物的正在移动的纸带，从原来的槽形断面移动形成全封闭的倾斜圆筒。纸带截面的改变，与发泡体的升起阶段同时发生，因此迫使物料填满空心圆筒，形成圆柱形泡沫体。在纸模中利用一个椭圆形铸塑板，填充反应混合物，在Maxfoam工艺中也用这种铸塑板。

在一般发泡工艺中^[16]见图5-9，把能构成一个空心圆筒的几个同样的楔形物附于正在移动的侧壁上。当侧壁与输送带同步移动时，这几个楔形物则使泡沫体形成所需要的圆筒形状。

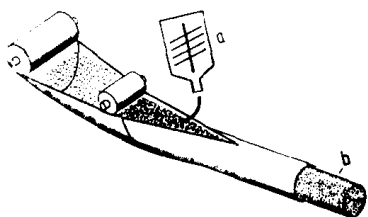


图 5-8 Reeves-Brothers工艺
a—混合头；b—泡沫

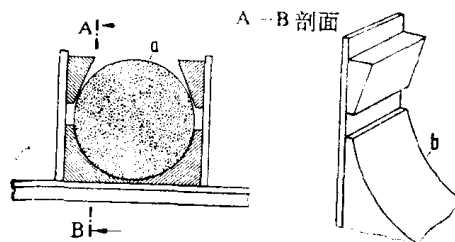


图 5-9 一般发泡工艺
a—泡沫；b—侧壁

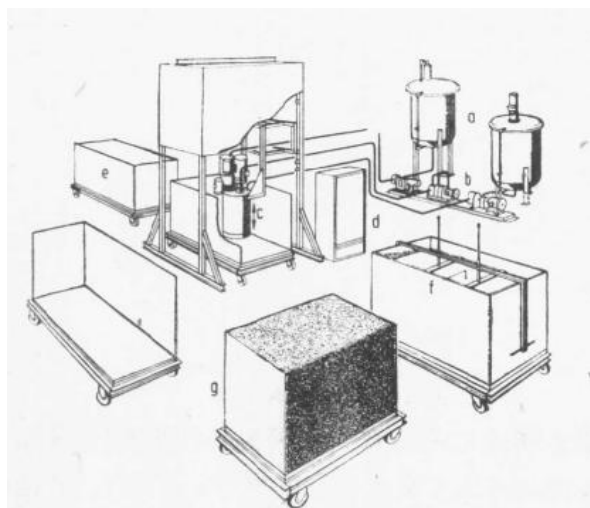


图 5-10 块状软泡的间歇生产方法
a—原料贮槽；b—计量系统；c—具有升降装置的进料混合器；d—控制板；e—发泡箱；f—浮盖；g—成品泡沫块

5.1.1.3 块状泡沫体的熟化和贮存

发泡后大约5分钟，软泡已具有足够的强度，切成长块(120m)或短块(10m)，输送到熟化区。大约12小时后，软泡沫基本上达到它的最后物理性能指标。冷却时，同时发生体积收缩。

块状软泡生产工艺的特点是发泡过程中不需加热。加聚反应、气体形成和交联反应都是强烈的放热反应，因为材料的导热性低，热量散逸得很慢，泡沫体内部的温度，几小时之内就可达140~170℃。单位重量的制品所产生的热量及块状泡沫体中所达到的温度取决于设备的生产能力和生产配方。大部分热量是来自于水与异氰酸酯的反应(气体形成反应)，所以，生产低密度软泡采用高水用量配方时，泡沫体中所达到的温度最高(图5-11)。

泡沫熟化时，发生气体交换，泡孔中的CO₂慢慢地被渗入的空气所置换。如果空气进入泡沫的中部热区，未反应异氰酸酯基或聚醚多元醇中的醚基就可能被氧化，因此又放出了热量，使泡沫中心变成棕色，即所谓变色。由于生产事故，可能使泡沫体中的温度迅速升高，以致自燃。这种危险可来自计量失误，如多元醇计量泵堵塞；配方失误，如水分或异氰酸酯用量太高；原料中有杂质，如重金属或氧化剂。输送热泡沫体时由于受到压缩和泡沫塌泡而导致泡沫致密化，则是出现事故的另一原因。

自燃，只有聚醚型泡沫体才有这种危险。聚酯型泡沫体中心虽偶尔出现过变色，但从未发现一次与这种变色有关的自燃现象。

因为有自燃危险，熟化就成为块状泡沫体生产中特别关键的阶段。为使生产厂免遭破坏，对生产区内熟化泡沫的储存位置及其防火装置必须进行十分周密的设计和构筑。用防火墙和自动关闭门把储存区与其他生产区隔开是必要的。另外，必须装配由烟雾探测器和热量传感器触发的自动灭火装置，如果水源充足易得，可用作灭火介质。现已证明，CO₂灭火系统特别有效。

块状泡沫体除了连续生产外，还经常利用各种尺寸的金属模或木模进行间歇生产见图5-10。当生产能力不超过一定吨位，如800吨/年，即可使用该工艺。但产量较高时最好使用连续生产装置。先称取或计量适量原料(见5.1.1.6)，加入置于矩形模具中的混合容器中，用搅拌器混合，然后抽出混合容器，将物料铸塑在模具中。形成的块状泡沫体顶部为拱形面。若使用所谓的“浮盖”，在泡沫升起时将其放入发泡模具，也能制成平顶块状泡沫。

发泡后约10分钟，泡沫体从模具中取出，送到熟化区。该工艺仅适合生产标准聚酯型泡沫和HR泡沫。因聚酯粘度大，其泡沫不能使用间歇法生产。

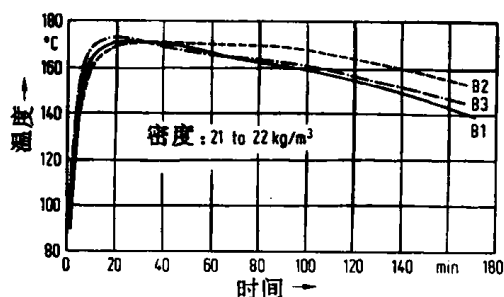


图 5-11 泡沫体内的温度趋势

B1—指数105；B2—指数110；B3—指数120

软泡制造车间着火可能也有其他原因，所以，对整个生产区都应采取防火措施。

由于泡沫中的 CO_2 被空气置换，湿气被带入泡沫，与剩余异氰酸酯基反应，因此生热增加，泡沫体内的温度升高。同时，因交联反应所需的异氰酸酯基受到损失，泡沫体不能达到最大的硬度。空气湿度愈大，硬度下降愈多，一年四季中硬度可能发生很大变化，其变化可达 $\pm 10\%$ ，而且，反应时间长的体系，其变化大于反应时间短的体系。例如，反应时间长的体系，生产的泡沫密度很大以及泡沫很软，所以在每年的湿热季节应采用较高的异氰酸酯指数，但这不经济，较好的方法是控制整个熟化区的气候条件(见图5-12)。

熟化反应结束和冷却后，把泡沫体从熟化区输送到临时贮存区，然后再送到加工区。

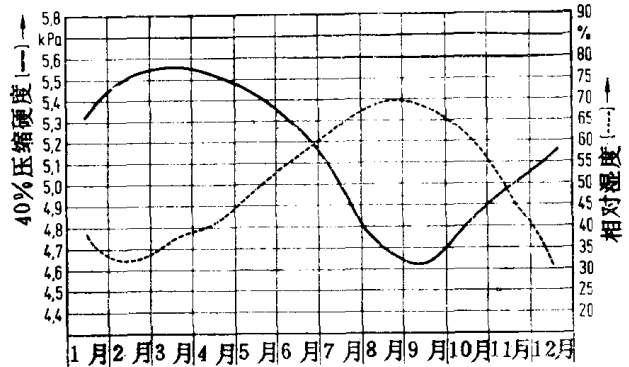


图 5-12 密度 $45\text{kg}/\text{m}^3$ 聚醚型泡沫体的压缩强度与一年气候变化的关系

5.1.1.4 块状泡沫体的加工

块状泡沫体在贮存区经中间贮存后，再进一步进行加工，切成制件。这种加工可由泡沫生产者或装配工，如家具或床垫生产者完成。现有许多加工方法和加工设备可以利用。首先用水平和垂直切割装置修整粗加工的块状泡沫体，并切割成矩形断面。这步工序是必要的，因生产时不可能完全平稳地输送纸模的底纸和侧纸，泡沫侧面和底面就不可能是平滑的。另外，泡沫体顶部，包括“平顶”泡沫体在内都必须修平(图5-13)。

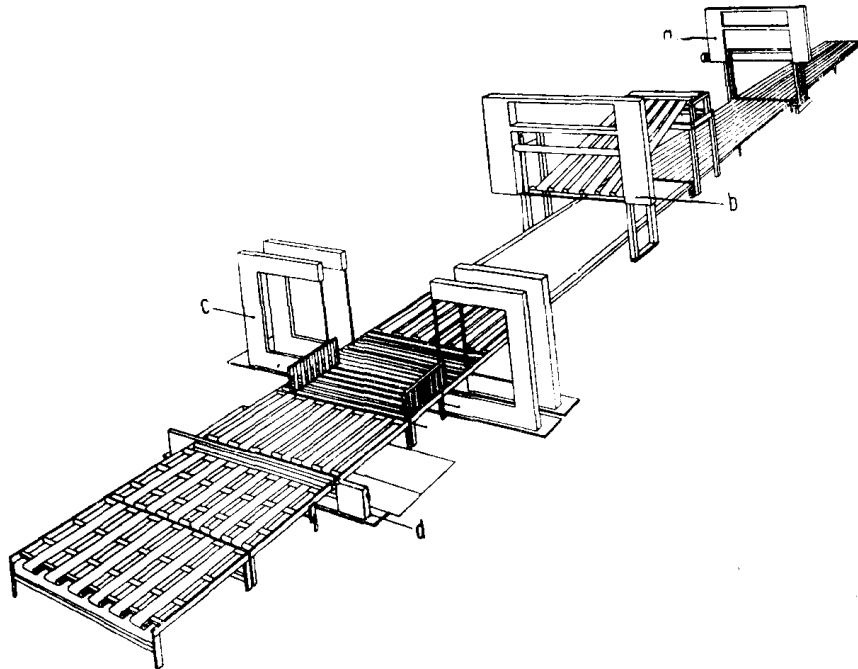


图 5-13 切割工艺线

a—横切锯；b—水平分割和堆集装置；c—切边机；d—底板分离装置

水平分割机的切割类似于使用环形锯条的横切锯。这种装置可以切割薄、厚片材。实际生产中，使用的都是只能单向切割的切割机，当然也采用往复式的切割机。在每次使用这些

切割装置之前,先用预调整导向器自动调整锯条,使切割角度达到 3° ,切割后锯条沿切割线返回。切割好的片材无需立即移开,可堆集保存,通过真空吸引的方法将这种泡沫片固定在切割台上。

垂直分割机的切割器、导向装置以及泡沫在切割台上的定位装置的布局都类似于水平切割装置。沿垂直方向切割的锯条,切割角度可以调到 60° 。

将横切机、修整机、水平切割机、垂直切割机和运输器相互连接起来,构成一条切割线,可以完成所需的任一矩形断面泡沫体的切割作业,再也不用人工把材料从一台机器送到另一台机器。由于节省了材料输送时间,生产效率显著提高。这种装置的生产周期取决于自动水平切割机或复式分割装置的倒车功能。

Carrousel旋片机和长块泡沫切割机提供了连续进行水平切割的可能性。在使用旋片机时,把短块泡沫($1 \times 2\text{m}$;最长 10m)放在切割台上,然后让切割台围绕着一个固定切割装置旋转而进行切割。切割台每旋转一周就向下降到一个预定位置。在另一种装置中,切割装置在一个固定台上沿螺旋方向旋转,切成的泡沫片可保存在未切的泡沫体上,待切割结束之后,再将一叠泡沫片远离现场(图5-14)。

把 $50 \sim 120\text{m}$ 长块泡沫体加工成片材或板材,可使用长块泡沫体切割装置。首先把长块泡沫连续送到装有两个旋转台的环形运输系统中的切割装置上。当一块泡沫转动到规定的时间后,切割装置下降,下降高度等于所加工的片材或板材的厚度。将泡沫块首尾胶接起来,形成一个泡沫环,这样就能生产出任意长度和 $0.5 \sim 30\text{mm}$ 厚度的片材。在切割装置后面使用一台适当的卷取装置,把长片材卷起来。这种装置加工的板材厚度可达 180mm 。泡沫块必须连续地切成定长,并从泡沫环上移走。为使运输系统的长度能适应泡沫块的特殊长度,在两个旋转台中,应有一台是可移动的(图5-15)。

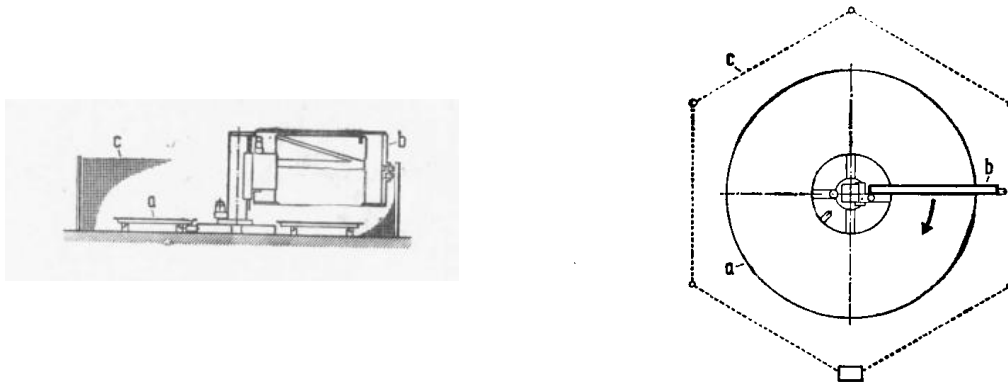


图 5-14 旋片机

a—装泡沫块的固定台; b—旋转切割装置; c—安全板栏

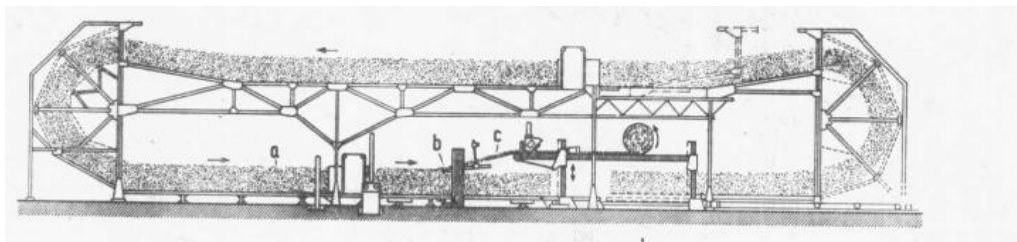


图 5-15 长块泡沫剥片机

a—长块泡沫; b—剥片装置; c—泡沫片材

圆柱形泡沫的“剥离”是加工连续的长泡沫片材的另一种方法。通过专用钻床,把方形

或圆柱形的块状泡沫装在和固定在剥离轴上，然后相对切刀旋转而被“剥离”。块状泡沫体的纵轴决定片材的最终宽度。由圆柱体发泡工艺所生产的泡沫体（见5.1.1.2）特别适用这种切割工艺(图5-16)。

最现代化的方法是采用复制或仿形切割机。这是一种整体性极强的切割器，是由特种钢材制成的振动刀片或环形钢丝，因为它们的张力大，切割的宽度可达250cm。

为制得所需形状的泡沫体，首先制备型规或样板，然后徒手描绘或光电扫描。采用特殊的卧式或立式齿轮传动，把动作传递给切割装置，从而把块状泡沫体切成所需形状。这种装置可以交叉切割，因此切割装置的行程明显缩短。如果几个结构相同的切割装置按一种样板进行切割，或一个装置上装备多个刀具，均能提高制件的产量。如果把复制式切割机与运输系统组合起来，可将加工周期降到最短(见图5-17)。

除了振动刀锯外，还可以用电加热至微红的固定钢丝作为上述复制切割工艺的切割器。灼热钢丝将泡沫熔断，从泡沫块上切制所需要的形体。切割时必须注意排除裂解所产生的挥发物。另外，使用所需外形的灼热钢丝，能够切制所需形状的型材图5-18。

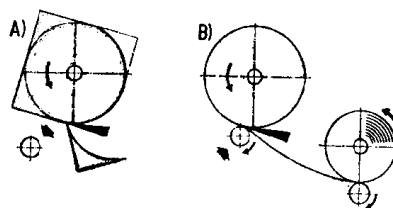


图 5-16 软质泡沫片材的剥离
(A) 先切成圆柱体；(B) 剥离片材

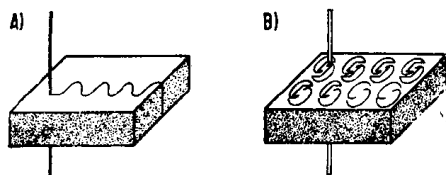


图 5-17 复制切割
(A)热钢丝；(B)带锯

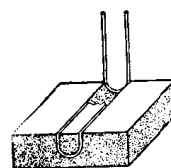


图 5-18 异形切割-热钢丝

冲压是最简单的异形切割方法，在一般冲压中，使用一定形状的冲模，可以冲压出所需形状的泡沫体，可冲压块状泡沫厚度达10cm。压缩切割是一种特殊的异形切割方法，它利用了聚氨酯软泡的易形变特性和优异的回复能力。采用回转或刮削工艺，能加工槽形制件。利用波纹切割机能加工波纹形板材(见图5-19)。

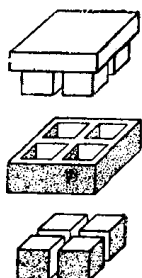


图 5-19 异形切割-冲模

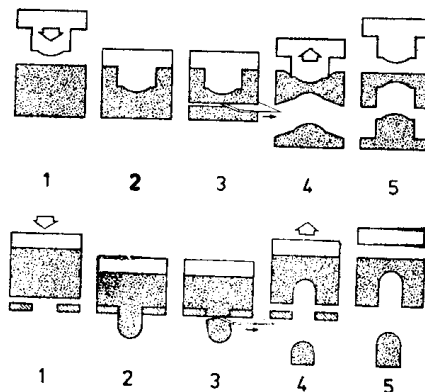


图 5-20 压缩切割

上排：回转法；下排：刮削法

如果复制或仿形切割工艺与压缩切割工艺结合使用(图5-20, 5-21)，能加工出立体结构

型材，但必须使用真空。通过光电扫描的样板，切出立体结构型材的第一面和第二面（见图

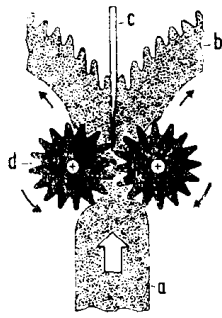


图 5-21 浮纹异形切割

a—泡沫半成品；b—异形板；c—切割刀；d—异形滚

5-22和图 5-23)，加工第三面时相对凹部牵拉泡沫表面，然后切割，割开后即形成所需的外形。一般，把从上边切割成的泡沫体粘结到同一块泡沫的底面上，以保持泡沫的原高度。如果制件用切割的方法成形有困难，可采用磨光方法处理，靠背或扶手、座垫、槽形或凹形制件的曲棱，都是这种形体的实例。利用这种磨光方法也能制造回转对称的形体，如球形或椭圆型制品（见图5-24）。

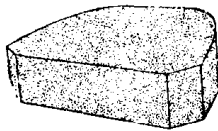


图 5-22 立体型材的加工，第1步

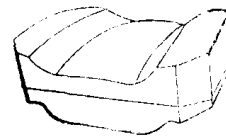
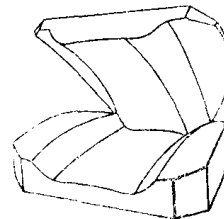


图 5-23 立体型材的加工，第2步

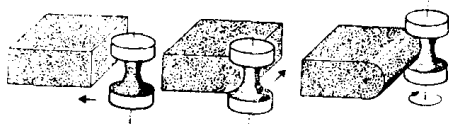


图 5-24 磨光

泡沫体多半是与其他结构材料组合使用，足够的粘接强度是非常重要的应用指标。对泡沫机械性能没有不良影响的胶粘剂，如聚氨酯、天然或合成橡胶以及树脂基胶粘剂都是适用的胶粘剂。

与硬质材料粘接时，涂复胶粘剂的方法并不起重要作用。胶粘剂可用刷涂、刮涂或喷涂方法涂复。对于软泡与柔性材料的粘接而言，涂复的胶粘剂层应该是相当柔软和富有弹性的，所以必须用刮刀或涂辊装置均匀涂复胶粘剂。

由于软泡-织物复合材料必须具有适当的透气性，所以对其与针织品或机织物的粘接要求非常严格。胶粘剂涂层必须涂得非常薄，而不会填满泡孔，只能浸湿孔架。在织物上涂粘接剂的方法，容易填满织物，因此不予采用。通过胶粘剂涂复装置，可连续制造所需性能的织物-泡沫复合材料。

火焰层压法是织物与泡沫粘接的一种精巧工艺。泡沫片欲与织物粘接的一面用火焰部分熔融，并立刻用辊筒将织物压合到仍有粘性的泡沫表面上。

采用这种方法时，仅孔架表面熔融，粘接发生在各个点上，所以保持了透气和透湿性、柔软性和弹性。该法比胶粘剂层压法的生产率高得多，每分钟达30~40m/s，而且泡沫不会过分分解。聚酯型泡沫特别适用这种工艺，但熔融性能作了专门调整的聚醚型泡沫也能使用这种方法（见图5-25）。

采用高频热焊法，可以实现软泡与热塑性塑料的粘接。为了适应这种应用，研制了特种泡沫（见5.1.1.6）。泡沫在高温（150~200℃）高压（最低60N/cm²）下与热塑性塑料形成点线式粘接。

焊缝的最终厚度仅为泡沫层原厚度的2~5%，所以形成另外的轮廓线。

泡沫层也可采用缝合法与织物或薄膜连接起来，接缝起到高频热焊轮廓线或一种装饰品的作用。在此方法中，可使用普通缝纫机和缝合机。因为泡沫滑动阻力大，所以织物或纸片应与泡沫一块滑动缝纫，或在泡沫上喷涂润滑剂。

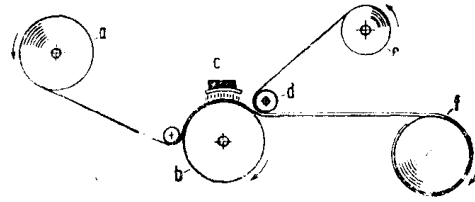


图 5-25 火焰层压装置示意图

a—泡沫片材；b—冷滚筒；c—燃烧器；
d—压合辊；e—织物；f—层合材料

软泡的透气性极好，因在发泡结束时，泡孔打开，孔膜吹到孔架上（见5.1.1.6）。再通过后处理，透气性可得到明显改进。后处理方法有两种。一种是根据J. Bauer的专利，利用碱的水溶液的水解作用，溶解聚酯型泡沫网络中的残留孔膜。碱的浓度、泡沫在溶液中的停留时间和溶液温度决定泡沫网络材料的溶解性，处理后，中和泡沫并充分洗涤，以清除残余的碱。

采用加热法，也能达到清除孔膜的目的。在Chemotronics工艺中^[18]，首先将泡沫，最好是聚酯型泡沫放在压力容器中，然后抽空并通入氧和氢的混合气体，通过电火花使混合气体爆炸，孔膜破裂或熔到孔架上。由于此法比化学润湿法简单，所以这几乎是现在采用的唯一方法。

加工泡沫制件的其他方法可能还有：用填充胶乳浸渍；热成型；压花；表面植绒及表面印花。

5.1.1.5 切割碎料的利用

加工块状软泡时，产生的碎料高达25%（重），然而，这些碎料可以各种方法回收使用。

最普通的再利用是生产粘接材料，制成块料或模塑型材。首先把碎料放在破碎机中加工成更小的碎屑。加工的碎屑直径应尽可能稳定，这是非常重要的，因为碎屑直径影响粘接材料的性能，碎屑愈小，粘接材料愈硬、愈均匀。

碎屑与胶粘剂在固定混合器中混合。混合器上装有搅拌器和胶粘剂所用的单组分或双组分混合头。它特别适合使用以聚氨酯为基础的胶粘剂。这种胶粘剂可以制成单组分或双组分的。单组分预聚体胶粘剂是在废泡沫再生利用的装置中由聚醚和TDI混合而制得的。一般，这种预聚体胶粘剂在12~18小时之后就能使用，因其储存期有限，应在两天之内用完。

双组分胶粘剂直接使用基本原料，可将催化剂加入聚醚，以调节使用期。如果加水，可得到发泡胶粘剂。

单组分胶粘剂的用量，为碎屑重量的10~20%，而双组分胶粘剂的用量则为碎屑量的15~25%。碎屑和胶粘剂首先混合，然后加入模具中，并压缩到总容积的1/2~1/10、加热、脱模。模具材料使用木材和金属。每次装模前，模具内壁必须涂脱模剂。

加热促进反应，缩短制件在模具中的停留时间。现已证明，将110~130℃的蒸汽通入成型制品的方法是最有效的加热方法。脱模后，放置一夜进行后熟化和干燥。好的块状粘接材料在普通机械设备上加工。粘接材料的密度和硬度可以根据压缩程度预测。通常，密度为60~300kg/m³。

大量的松散泡沫碎屑也用于制作枕头和儿童玩具。如果把泡沫碎片磨成 $<0.4\text{mm}$ 的颗粒，可以作为生产泡沫的填料。这也如同使用其他填料一样，在这种情况下，充气问题是非常重要的。采用特殊的加料装置，可以将磨碎的泡沫连续加入聚醚多元醇中，过量空气在下一步的脱气工序中排除。在普通的软泡配方中，可以加入10%（重）的磨碎泡沫，制得的块状泡沫，其性能与未填充泡沫几乎相同。

用上述方法还不能把全部泡沫碎片用掉，所以，现在着重研究如何把废泡沫降解成生产泡沫的原料，以便循环使用。现已发现，泡沫在特殊条件下水解，可以裂解成各种原料。

从异氰酸酯中，可获得约70%的原料胺，在适当的水解条件下，能回收约90%的聚醚。其中，一部分再用于泡沫生产或作其他使用。

5.1.1.6 块状泡沫体系及其生产配方

按主要成分的化学结构，可将块状泡沫分成三大类：聚醚型泡沫体；高回弹泡沫体；聚酯型泡沫体。

实际上，聚醚型泡沫体是最重要的泡沫体，约占软泡总产量的90%，聚酯型软泡约占6%，高回弹泡沫体约占4%。

聚醚型泡沫体又可分成四种：超软泡沫体；通用泡沫体；高负荷泡沫体；特种泡沫体。

聚醚型泡沫体的性能与聚醚化学结构有很大关系。其中聚醚的官能度、链长及使用的环氧化合物是可以变化的，影响最大。目前所用的聚醚多元醇，官能度在2~3之间，分子量在1,000~6,000范围内。生产上所用的醇类起始剂和环氧化合物在3.1中已详细介绍。改变多元醇官能度，可以控制泡沫的多种性能（见5.1.2）。在聚醚其它分子结构不变时，官能度的增加导致泡沫硬度略有提高，同时，抗张强度和伸长率降低。另外，聚醚的活性也随着官能度的增加而提高。增加聚醚链节的分子量，所得泡沫体的抗张强度和伸长率提高，但聚醚活性下降。

聚醚分子链中氧化乙烯的数量和位置影响最大。用此可以调节聚醚的活性、乳化能力及亲水性，这些特性将影响最终产品的性能。聚醚中氧化乙烯含量高，能改善乳化水（配方用水）的能力，并提高聚醚活性。如果氧化乙烯位于链端、由于聚醚具有伯端羟基而能进一步提高聚醚活性。

与聚醚和水共同反应的原料，主要使用比例为80:20(TDI80)和65:35(TDI65)的2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物。因为2,4-异构体的活性较高，所以，通过两种异氰酸酯的混合能使异氰酸酯组分的反应活性完全适应于聚醚的要求。

聚醚发泡需要专用的催化剂和泡沫稳定剂。异氰酸酯与多元醇形成聚氨酯的加聚反应和形成脲、二氧化碳的缩聚反应，是两个主要的反应。它们在室温下的反应速率相差很大。TDI两种异构体与聚醚多元醇以及与水之间在100℃时的反应速率测定结果见表5-1〔20〕：

表 5-1 异氰酸酯与多元醇和与水的反应速率常数

K ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	聚 醚 多 元 醇	水
2,4-甲苯二异氰酸酯	21×10^{-4}	5.8×10^{-4}
2,6-甲苯二异氰酸酯	7.4×10^{-4}	4.2×10^{-4}

在工业生产中，为能顺利地和在适宜的时间内进行泡沫生产，必须适当地加速这些反应并调节这些反应与其他反应之间的关系。

如果气体形成反应大大超过交联反应，发泡气体逸出，内部发生开裂。一般，这种配方称之为“偏向开裂”(being on the split side)的配方，调节催化剂可以改进。与气体形成反应相比，如果交联反应过快，泡沫形成闭孔并收缩，该配方中交联催化剂的含量太多，这被称作“偏向收缩”(being on the shrink side)的配方。

由于包在泡孔中的CO₂通过孔膜的扩散速度比空气快得多，泡孔发生收缩。因此，空气交换速度较慢，泡孔中的压力下降。这种现象因同时形成的泡沫受到冷却而被强化。

有机金属催化剂最适合催化加聚反应和交联反应。二价锡化合物，特别是辛酸亚锡在实际生产中非常重要。

另外，开孔率受TDI异构体比例的影响，例如，在要求严格的配方体系中，较高含量的2,6-TDI能够降低收缩性。使用叔胺，几乎只能催化气体形成反应。这些叔胺有的在发泡完成之后从泡沫制品中逸出，而含有活泼氢的叔胺则固定在泡沫结构上。各种叔胺的催化效果差别很大，所以，采用混合催化体系可使总反应时间最佳化见图5-26。因此，催化活性大的叔胺，如三亚乙基二胺与活性较低的叔胺，如N-烷基吗啉经常配合使用。

上述的金属和胺类催化剂几乎对所有的反应均能奏效。有机锡盐也影响气体的形成，而叔胺催化剂对加聚和交联反应也起作用。这与催化剂的种类有较大关系。配方组分与泡沫外观之间的关系如图5-27所示。

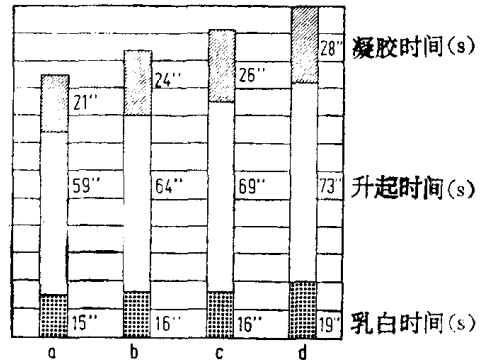


图 5-26 在密度为22kg/m³的典型聚醚型泡沫体系中各种胺催化剂的反应时间
a—三亚乙基二胺；b—N,N-二甲基氨基哌嗪；c—N,N-二甲基苯胺；d—N-甲基吗啉

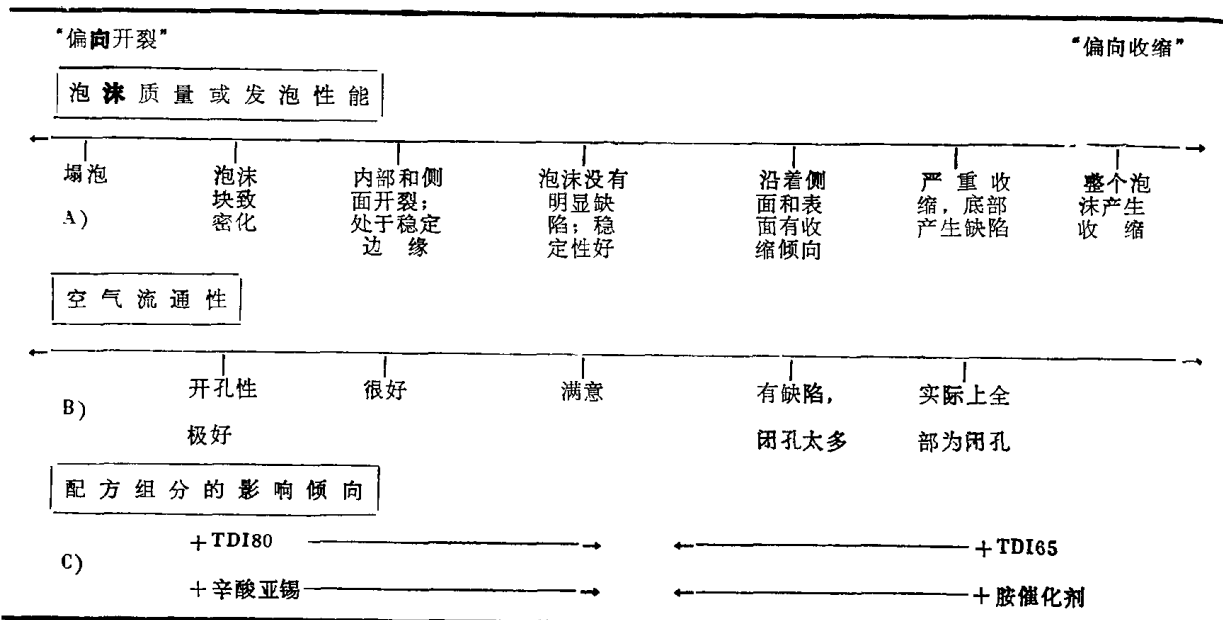


图 5-27 块状泡沫质量和发泡特性，空气流通性，配方组分的影响倾向

专用硅酮表面活性剂，作为乳化剂和泡沫稳定剂起着重要作用，在聚氨酯软泡生产中的作用形式，已在3.4.4中作了详细讨论。

聚醚聚硅氧烷共聚物已成为主要的稳定剂，广泛用于生产聚醚型软泡。通过改变聚醚及

聚硅氧烷链段，可生产作用不同的稳定剂，以适用于各种各样的泡沫体系。根据经验，活性较低的稳定剂有利于活性较高的泡沫体系。

泡沫密度取决于配方中的水含量，以下关系在一个标准大气压下都是成立的：

每100份（重量）聚醚多元醇用2.0份水时，泡沫密度为45kg/m³。

每100份重聚醚多元醇用3.0份水时，泡沫密度为32kg/m³。

每100份重聚醚多元醇用4.0份水时，泡沫密度为25kg/m³。

由于水与异氰酸酯的反应急剧放热，每100份聚醚多元醇的适宜用水量应限制在4.5份。水含量较高时，由于过剩的热量在泡沫块中聚集而可能使泡沫体自燃（见5.1.1.3），密度低于22kg/m³的泡沫体用这种方法生产可能不够安全。为了得到密度较低的泡沫，通常另加低沸点的惰性液体。反应热使液体汽化，从而减少了放热量。惰性液体起辅助发泡剂的作用。块状泡沫主要使用一氟三氯甲烷(R11)或二氯甲烷。生成聚合物的化学反应不受惰性液体辅助发泡剂的影响，制得的泡沫硬度较低，所以，各种密度的较软泡沫的生产都可使用这些发泡剂。生产经验表明，10份一氟三氯甲烷的发泡效果大致与1份水的效果相当。生产超软泡沫时，使用官能度较低的聚醚，一部分水用一氟三氯甲烷代替。

气泡的形成说明发泡反应已经开始，它始于成核点。在成核点上，原来溶解的气体转变成分散相。气泡的数量决定最终泡孔的大小，并与成核点的数量成比例。改变表面张力或改变混合头中的压力，成核点可重新结合。

固体物质和气体都可作为成核剂，主要是利用溶解在原料中的空气。实验已经证明，经真空脱气的原料很难发泡，并产生塌泡倾向。泡孔大小取决于溶解或分散在原料中的空气量。在低压发泡机中就利用了这种知识，有目的地通入空气，以控制泡孔的大小。在高压发泡机中一般不通入空气，因必须的成核点是靠喷嘴出口组分的膨胀而产生的。

典型软泡的生产配方（重量份）如下：

超软泡使用一氟三氯甲烷：

低官能度聚醚(羟值46)	100	100	泡沫稳定剂	0.6	1.2
TDI 80/20	29.7	32.7	叔胺	0.25	0.3
水	2.2	2.5	辛酸亚锡	0.18	0.22
F11	15.0	20.0	指数	102	102

标准泡沫的生产配方如下：

三官能度聚醚(羟值45)	100	100	叔胺	0.15	0.12
TDI 80/20	35.8	51.5	辛酸亚锡	0.15	0.18
水	2.7	4.2	指数	105	105
泡沫稳定剂	0.6	0.8			

生产高承载能力的泡沫，使用高伯羟基含量的长链高活性聚醚多元醇。因聚醚活性高，有必要使用一些TDI65：

三官能度聚醚(羟值45)	100	100	泡沫稳定剂	0.6	0.8
TDI 80	—	19.1	叔胺	0.2	0.1
TDI 65	26.8	28.7	辛酸亚锡	0.15	0.30
水	2.0	4.0	指数	105	105

加入填料，最好是有机填料，可进一步提高硬度。

有机单体在聚醚多元醇中聚合，可制得没有沉淀的分散体。苯乙烯和丙烯腈在聚醚多元

醇中聚合，得到所谓聚合物多元醇。如果多胺与二异氰酸酯在聚醚多元醇中反应，得到聚脲分散体，即所谓PHD多元醇。上述两种方法可生产填料达40%左右的产品。填料含量较高的多元醇，因粘度大而较难处理。泡沫硬度与填料浓度成正比。

改变各种参数，可制得特种泡沫。生产中泡沫的着色必须是为了应用，也是生产中区分泡沫种类的标志。对使用的色料具有以下特殊要求：对泡沫的形成没有催化效应，或者说它们本身不参与反应；在180℃以上必须稳定；不能溶于水和常用的有机溶剂，所以，不会发生浸析作用。

目前使用的大多数有机颜料都是以酞菁或偶氮化合物为基础的，可直接加在催化剂混合物中，或制成色浆加入。使用色浆更为有利，因为它可用一个单独泵计量，而且能在生产过程中改变颜料及着色程度。

虽然聚氨酯软泡本身可燃，但加入含磷、卤素的液体阻燃剂可降低其可燃性。阻燃剂能提高泡沫的着火温度和降低燃烧扩散速度。一般，每100份聚醚加入5~20份的阻燃剂。在选择阻燃剂时，阻燃效应的持久性起着重要作用。低挥发性产品，最好是连在聚合物上的化合物，这样能确保阻燃剂具有长期的阻燃效应。

泡沫的可燃性也受到所选用的泡沫稳定剂的影响，用特殊聚醚聚硅氧烷代替常用的泡沫稳定剂，可提高阻燃效果。

泡孔结构局部破裂，可得到结构类似天然海绵的聚醚型泡沫。这靠粘在固体支撑材料上的特殊硅酮化合物来完成。这种添加剂以较细的糊状物输入混合头中。这种糊状物在混合头中不必分散得特别均匀。

由于聚醚型软泡的交联密度大，没有明显的热塑性，其中的极性基团也很少，如果不进一步改性，就不能用高频电场将软泡沫片粘接在织物或热塑性薄膜上。如果泡沫用聚酰胺或聚氯乙烯糊处理，则可采用介电密封，也可以采用一种聚氯乙烯-聚醋酸乙烯酯棉絮通过“针刺”方法进行密封。但这些层压材料的均匀性经常达不到要求，若在反应混合物中加入能改进介电密封性能的材料，可以获得明显改善，因这样能使密封材料在块状泡沫体中均匀分布。

块状软泡长期暴露在阳光下表面容易发黄，但对物理性能没有影响，有些用途，如包装及某些涂层用品不能使用这些材料。引起发黄的原因是芳族异氰酸酯中的基团在大气中发生氧化。使用脂肪族二异氰酸酯，如六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯能生产出不发黄的块状泡沫。但这些异氰酸酯的-NCO含量低，泡沫价格较高，所以，这类泡沫仅居次要地位。

高回弹泡沫 高回弹泡沫，过去也称冷熟化泡沫。对它特作单独介绍，是因为它改变了原料的基础。对“超弹性”(SEL)和“高回弹”(HR)两种基本类型的泡沫必须加以区别。SEL泡沫是用含伯端羟基的聚醚与官能度大于2的异氰酸酯制备。聚醚分子量大于5,000，伯羟基含量最低为50% mol/l。使用较高官能度的改性TDI。通过TDI的三聚作用、预聚体的形成反应或脲基甲酸酯化都能对TDI进行改性。

异氰酸酯与多元醇反应时，因早期交联而使粘度迅速增大，因此不需使用聚醚聚硅氧烷之类的泡沫稳定剂和有机金属化合物类的交联催化剂，甚至不允许痕跡量的通用泡沫稳定剂接触到可发泡的混合物，因为这样会造成泡沫永久性收缩。可用卤代烷基磷酸酯、烷醇胺交联剂及较高官能度的醇类，如甘油等作添加剂。生产通用聚醚泡沫时，使用叔胺来催化气体形成反应。两种典型配方(重量份)列举如下：

三官能团活性聚醚多元醇(羟值28)	100	100	烷醇胺	3.0	2.3
改性TDI(NCO含量为40%)	53.0	58.7	甘油	—	2.0
水	3.6	3.2	卤代烷基磷酸酯	2.0	2.0
三亚乙基二胺	0.2	0.12	指数	98	98

泡沫最初是闭孔，孔膜必须用机械碾压法压裂。只有经过这种后处理之后，泡沫才能达到最终的机械性能。

高回弹软泡是用含有机填料的聚醚多元醇与TDI反应生产的，其制品的回弹性比SEL类泡沫体的低。

有机填料填充的聚醚可用PHD多元醇，但必须使用专门的聚硅氧烷和有机金属催化剂，其配方(重量份)如下：

PHD多元醇(羟值33)	100	100	烷醇胺	1.5	1.5
TDI80	46.1	35.6	辛酸亚锡	0.1	0.1
水	3.5	3.5	卤代烷基磷酸酯	2.0	2.0
泡沫稳定剂	0.5	0.3	指数	105	105
三亚乙基二胺	0.15	0.15			

在密度相同时，HR泡沫比通用聚醚型泡沫柔软得多。这是由于反应路线不同所致，从而形成较低的硬段含量^[21]。

HR泡沫的这种“均匀”的无规则的泡孔结构特性改进了滞后性能。

聚酯型泡沫体 聚酯型泡沫体可分成通用泡沫体和用作复合材料(织物-泡沫)的特种泡沫体，其性能主要取决于所用的多元醇结构。聚酯由二元羧酸与多元醇反应而制得(见3.1.2)。

通用聚酯不易与聚醚多元醇相混，在发泡机中，少量聚醚的污染会严重影响聚酯体系的加工。

TDI80和TDI65可作为聚酯的共反应剂，加工用异氰酸酯指数范围为90~120。聚酯多元醇非常活泼，软弱的叔胺足可作为气体形成反应和加聚反应的催化剂。N-甲基吗啉和取代的苄基胺适应于聚酯的活性，所以是最适合的催化剂，它们的好处在于挥发性很高。交联反应不需另加催化剂，但应该注意，有些乳化剂和添加剂由于其pH值而影响活性。

聚酯多元醇粘度大，聚合链迅速增长，有利于升起泡沫的稳定，因此，使用阴离子活性产物，即低活性的聚醚聚硅氧烷与非离子型乳化剂配合使用。最常使用的阴离子活性产物是脂肪族磺酸或脂肪酸的钠盐或铵盐，如蓖麻油磺酸钠。另外，这些钠盐在水溶液中的碱式反应对交联反应有催化作用。改变密度必需变化配方中的水用量，这将导致两种主要反应速度的变化，改变阴离子乳化剂的用量可使两个反应同步，既能避免泡沫开裂和塌泡，又能避免泡沫收缩。

在聚酯型泡沫生产中，为降低密度和硬度常常添加低沸点溶剂，如F11。另外，着色也是普通的。通用聚酯型泡沫体的配方(重量份)实例如下：

部分支化的聚酯多元醇(羟值60)	100	100	胺活化剂	1.4	1.5
高度支化的聚酯多元醇(羟值213)	—	30	非离子型乳化剂	1.5	1.6
TDI 65	52.3	53.2	离子型乳化剂	3.8	2.1
水	4.5	3.6	指数	95	100

加入高度支化的聚酯多元醇，可制得半硬质聚酯型泡沫。

织物复合泡沫的特点是伸长率大，是以轻度支化的聚酯多元醇为基础，其配方(重量份)

如下:

轻度支化聚酯多元醇(羟值50)	100	100	胺活化剂	1.5	1.4
TDI 80	36.6	48.0	硅酮稳定剂	2.0	2.0
水	3.0	4.2	指数	95	95

另加石蜡油或聚二甲基硅氧烷作泡孔调节剂。这种硅酮具有特殊效应, 可用来生产结构均匀的大孔聚酯型泡沫体。

加入分散较好的固态硬脂酸, 使泡孔结构在发泡过程中局部破裂, 形成具有天然海棉结构的泡沫。

为了降低聚酯型泡沫的燃烧性, 通常使用多磷酸铵。一般, 这种阻燃剂以浆状物单独计量。而浆状物是以配方中所用的一种聚酯或以特种聚酯为基础的。实际上, 这种添加剂不影响成品的耐水解性能。由于卤代烷基磷酸酯对水解稳定性产生不良影响, 不能用作阻燃剂。

5.1.2 块状泡沫体的性能

泡沫性能主要取决于所用的原料和配方。泡沫密度与水 and 发泡剂用量的关系如图5-28所示。

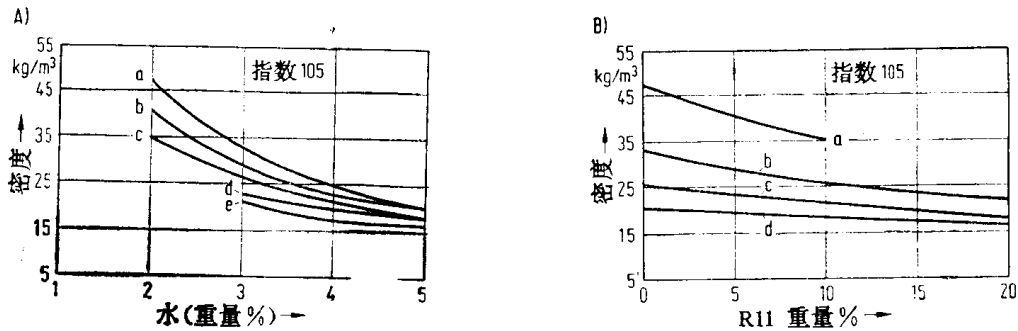


图 5-28 密度与水和三氯一氟甲烷浓度的关系

A) a约为没有R-11; b约含5% (重量)的R-11; c约含10% (重量)的R-11; d约含15% (重量)的R-11; e约含20% (重量)的R-11

B) a约含2% (重量)的水; b约含3% (重量)的水; c约含4% (重量)的水; d约含5% (重量)的水

宽200cm和高90cm拱形泡沫体的横断面上, 产生一定的密度和硬度变化。一般, 拱形泡沫体的密度从底部到顶部逐渐降低。采用平顶发泡工艺, 明显地减少了这种变化。典型的密度分布列于表5-2。

表中所列密度只适合海平面地方所形成的泡沫体。在海拔较高的地方发泡时, 泡沫密度

表 5-2 矩形泡沫体(Hennecke工艺)横截面上密度-硬度分布状态

样品截面	密度 kg/m ³	压陷硬度 (DIN 53576) (N)	压缩硬度 (DIN 53577) (kPa)
1	24.5	172	4.0
2	24.2	175	4.0
3	24.1	170	4.0
4	23.8	170	3.9
5	23.8	173	4.0
6	23.6	170	3.9
7	23.8	170	4.0
8	23.6	173	4.0

续表

样品截面	密度 kg/m ³	压陷硬度 (DIN 53576) (N)	压缩硬度 (DIN 53577) (kPa)
9	23.7	170	4.0
10	23.6	169	3.9
11	23.8	173	4.0
12	24.0	169	3.9
13	23.9	170	3.0
14	23.8	173	4.0
15	24.2	170	4.0
16	24.2	170	4.0
17	24.0	182	3.9
18	24.3	170	4.0
19	24.2	170	4.0
20	24.3	170	3.9
21	24.3	170	4.0
22	24.2	170	3.9
23	24.2	170	3.9
24	24.3	170	3.9
25	24.4	170	3.9
26	24.8	170	4.0
27	24.4	170	4.0
28	24.4	170	4.0
29	24.4	172	4.0
30	24.4	171	4.0
31	24.9	171	4.0
32	24.4	175	4.1
33	24.8	172	4.0
34	24.2	175	4.0
35	24.4	178	4.2
36	24.4	175	4.1
37	24.5	177	4.1
38	24.9	178	4.2
39	24.5	178	4.2
40	24.6	180	4.1
41	24.6	180	4.2
42	24.6	180	4.2
43	24.3	181	4.1
44	24.6	182	4.2
45	24.6	181	4.2
46	24.6	180	4.1
47	24.5	180	4.2
48	24.4	180	4.2
49	24.8	173	4.0
50	24.9	175	4.0
51	25.0	174	4.0

块状泡沫体总宽度 2040mm;
 块状泡沫体净宽度 2000mm;
 样品截面宽度 380mm;
 样品截面高度 50mm;
 可用高度 850mm;
 总高度 900mm。

明显降低（见图5-29）。降低压力对密度所产生的影响，在技术上适用于间歇法块状泡沫的生产，因此在真空下生产泡沫，可获得较低的密度。

一般，商品化泡沫体的密度在 $20\sim 40\text{kg/m}^3$ 之间。当然，也能制造特殊用途的特轻（低至 12kg/m^3 ）及特重（达 130kg/m^3 ）的泡沫体。泡沫密度的选择取决于特定的用途。密度愈大，动态应力下的耐久性愈好。

硬度是聚氨酯软泡的典型特性。材料变形是耐久性的量度。第9章中，介绍了测定压缩和压陷硬度的方法。特殊压陷时的硬度能够从作用力-变形图中推导出来。载荷和非载荷曲线描绘了一个滞后区。

除硬度外，还可以从这些曲线中推导出其他特性。而载荷曲线的形状及滞后面积，是泡沫回弹性或吸收能量的量度，滞后面积愈小，泡沫回弹性愈大。具有较大的能量吸收和高阻尼性能的产品，其特征是滞后面积较大（见图5-30）。各种软泡体系的密度/硬度关系差别很大（见图5-31）。在密度一定时，各种泡沫体系的压缩硬度列于表5-3。

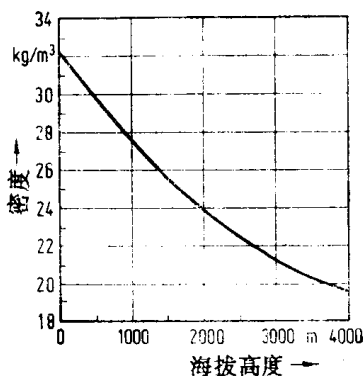


图 5-29 密度与海拔高度的关系（配方中水用量为3.0）

表 5-3 压缩硬度与原料体系的关系

泡沫体系	密度 (DIN 53420) (kg/m^3)	40%压缩硬度 (kPa)
聚酯型泡沫	35	6.5
高载荷聚醚型泡沫	36	6.0
通用聚醚型泡沫	36	4.5
高回弹泡沫（超弹性类）	34	2.7

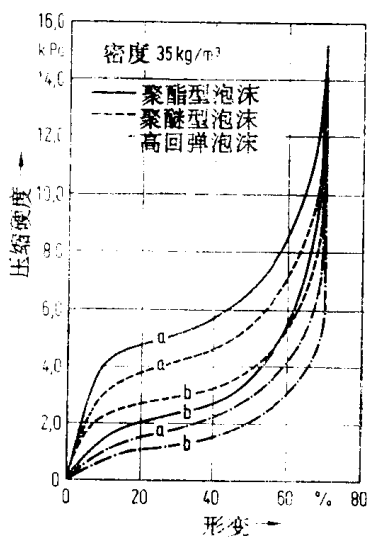


图 5-30 滞后曲线
a—载荷曲线；b—回复曲线

在各种泡沫体系中，硬度都取决于密度、发泡剂的种类和用量、指数（图5-32、5-33）。聚酯型泡沫体的回弹性低于各种通用聚醚型泡沫体。

抗张强度和伸长率也是软泡的典型特性（见第九章），各种软泡具有不同的数值。

泡孔大小也影响抗张强度和伸长率，泡孔较细的泡沫，其数值较高（见表5-4）。

测定压缩变形，是为了确定在恒定压缩条件下，变形几小时之后泡沫体的行为。按 DIN 53572标准测定，通用聚醚型泡沫和高回弹泡沫的厚度损失在 $2\sim 10\%$ 之间（以原厚度为基础计算），而聚酯型泡沫体为 $4\sim 15\%$ 。

软泡的泡孔不是圆形，而是沿发泡方向伸长。因为这种有向性，机械性能在一定程度上

表 5-4 各种原料体系的抗张强度和伸长率

泡沫体系	抗张强度(DIN 53571) (kPa)	伸长率(DIN 53571) (%)
聚酯型泡沫体	160~220	100~450
聚醚型泡沫体	100~180	100~400
高回弹泡沫体	50~120	80~200

表 5-5 压缩疲劳下各种泡沫体系的行为

泡沫体系	密度 (DIN 53420) (kg/m ³)	疲劳试验中压陷硬度的下 降率(%) (DIN 53574)	疲劳试验中试验样品高度 损失率(%) (DIN 53574)
聚酯型泡沫体	25	43	8
	35	29	4
	45	26	2
聚醚型泡沫体	20	34	3
	25	29	2
	35	19	1
高回弹泡沫体	50	16	1
	25	24	1
	35	18	1
	45	16	1

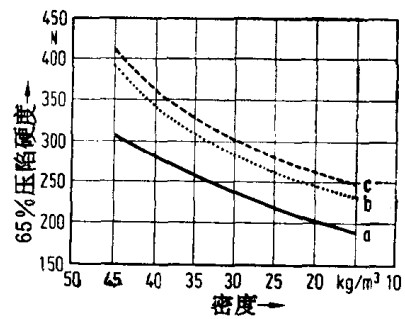
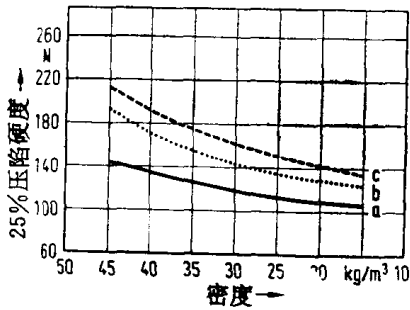


图 5-31 全水发泡通用泡沫体压陷硬度对密度的依赖关系

a 约为指数95; b 约为指数100; c 约为指数105

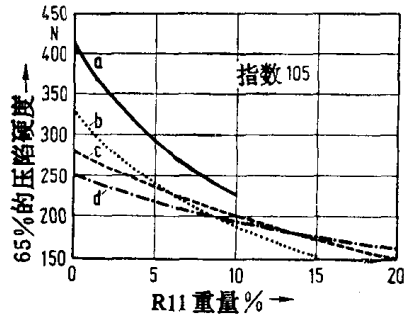
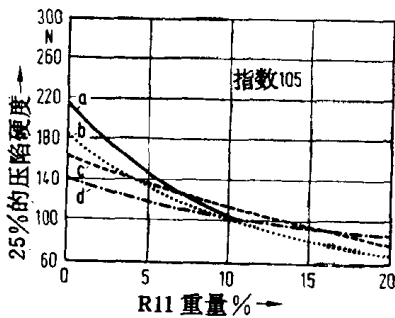


图 5-32 通用泡沫体压陷硬度对发泡剂种类及其用量的依赖关系 (ASTM 3574-77, B1测试)

a 约为2%重量水; b 约为3%重量水; c 约为4%的水; d 约为5%的水

决定于测试方向。现已发现，在发泡方向上测定的抗张强度、伸长率和压缩硬度较高，而压缩永久变形很低。测试通常是在发泡方向上进行的。

可以预料，块状软泡长期使用后，性能也要发生变化，造成老化的原因可能是机械形变或水解、氧化作用，表现为泡沫本身的机械性能下降。动态应力作用是通过一定负荷下的动态疲劳试验测定的，这与实际使用中的应力具有较好的相应性。测试样品硬度和厚度的下降值取决于原料体系和泡沫密度(见表5-5)。

聚酯型泡沫体的下降值较大，而通用聚醚型和高回弹泡沫体的下降值几乎相同。所列数据适用于全水发泡的泡沫体。当用一氟三氯甲烷作辅助发泡剂时，硬度下降更加明显。

在静态应力作用下，通用聚醚型泡沫体与SEL型和HR型高回弹泡沫体之间有明显区别。

在压缩75%、温度为23℃、相对湿度为45%时，以8小时压缩和16小时回复为一试验周期，两种泡沫体的变化大致相同，但在潮湿环境下(45℃，相对湿度95%)，高回弹泡沫所受的影响更加严重。显然，高回弹泡沫的硬度下降程度较大，这是由于该种泡沫缺少通过氢键形成的硬段。

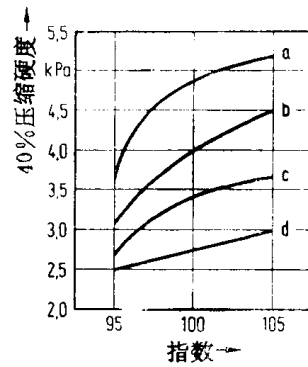


图5-33 通用泡沫压缩硬度

对异氰酸酯指数的依赖关系

a约为2%(重量)的水；b约为3%(重量)的水；
c约为4%(重量)的水；d约为5%(重量)的水

表 5-6 在一定的温度、湿度条件下经一定老化时间后压缩硬度的下降率

泡沫体系	密度 (kg/m ³)	在90℃、最大相对湿度下老化5天后 压缩硬度下降率(%)
聚酯型泡沫	25	30
	35	35
	45	40
聚醚型泡沫	20	10
	25	14
	35	16
	50	16
高回弹泡沫	25	8
	35	13
	45	18

当聚酯型泡沫体在最大相对湿度下暴露于90℃环境中时，压缩硬度由于水解而下降。块状软泡对于热老化具有良好的耐久性，80℃暴露3个月之后没有一种泡沫质量明显下降。它能在140℃受热数小时，但在200℃以上发生分解，放出气体产物。块状软泡具有优良的低温稳定性，聚醚型泡沫体的玻璃化温度(在此温度下发生脆化)为-60℃，而聚酯型泡沫体为-40℃(见表5-6，图5-34)。

软泡对大气中的氧具有良好的稳定性，聚酯型泡沫体比聚醚型泡沫体更好些，因聚醚型泡沫体中的醚基可以氧化。泡沫体在70℃氧气中老化后(21×10⁵·Pa)，机械性能没有明显下降。(见表5-7)。

光线会使泡沫体变黄或呈棕色，变色快慢取决于光照强度。这种作用首先从大分子中含氮基团开始发生氧化，从而导致制品着色。聚醚型泡沫体的发黄倾向比聚酯型泡沫体的大。

这种倾向随着泡沫密度的下降和指数的增大而加剧。实际上，泡沫发黄对机械性能及耐用性能没有不良影响。

脂肪族异氰酸酯所制得的泡沫体，经一段时间使用后不会发黄。聚醚型和聚酯型泡沫体的耐溶剂及耐化学药品性能因其化学结构不同而有所不同，聚醚型泡沫体对酸、碱及水溶液比较稳定，而聚酯型则对大多数有机溶剂比较稳定〔22〕。

聚酯型泡沫体在清洗溶剂中的溶胀性很低。软泡以开孔结构为主，对空气气流的阻力较小，弹性好，因此特别适合作隔音材料。声能大部分被运动空气在连通气孔中的摩擦所吸收，振动泡沫网络的松弛过程也吸收少量的声能。

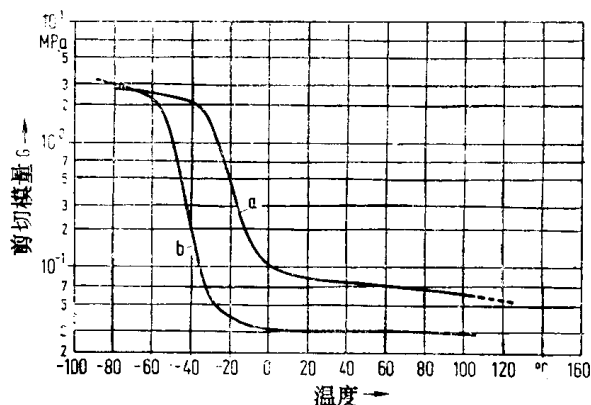


图 5-34 聚醚型和聚酯型软泡剪切模量与温度的关系(按DIN53445扭转模量测试法进行测定)
a—聚酯型泡沫体(D=37kg/m³)；
b—通用聚醚型泡沫体(D=41kg/m³)

表 5-7 各种泡沫体系对氧的稳定性

原料体系	时 间 (天)	抗张强度的变化(%)	伸长率的变化(%)	40%压缩硬度的 变化(%)
聚酯型泡沫体 (密度30kg/m ³)	8	+34	+5	+9
	16	+25	+5	+6
聚醚型泡沫体 (密度30kg/m ³)	8	+8	-7	+6
	16	+8	-6	+7

吸声率 α 定义为：在一系列声频中未反射声能与入射声能之比。在声频系列一定时， α 取决于入射声的方向，在角度较小时，垂直入射声的 α 值总是比扩散入射声的低。由于吸声率测量结果与频率有关，因此，低频及中频区内的吸声问题，在不用任何辅助方法的情况下完全可以用聚氨酯软泡来解决。声波对较低密度泡沫体的穿透作用较大，而表面声反射率最小。吸声效率随着泡沫体厚度和表面积的增加而提高。在底面积相同时，锥体结构泡沫体的表面积可增加2.5倍。通过适当间隔的泡沫片或者在受声波冲击的一侧贴上加有薄箔片的泡沫衬里，都可以提高低频范围内的吸声率，而在中频内的吸声效果将有所下降，但可以通过在箔片上打孔的方法加以克服。通过泡沫等级和形状的选择，对吸声元件进行适当的排列，能使吸收峰位于所要求的频率范围内(见图5-35)。

聚酯型和聚醚型泡沫体的导热性能相似，都比较低。其导热性与泡沫体密度无关，但随着泡孔的增大及温度的升高而提高。在密度为20~70kg/m³内，0°C下的导热率为0.033W/m⁻¹K⁻¹，20°C下为0.036W/m⁻¹K⁻¹，70°C时为0.040W/m⁻¹K⁻¹。

聚酯型和聚醚型泡沫体的电性能明显不同，介电常数和介电损耗因子取决于温度和频率，而电阻率仅取决于温度(见表5-8)。

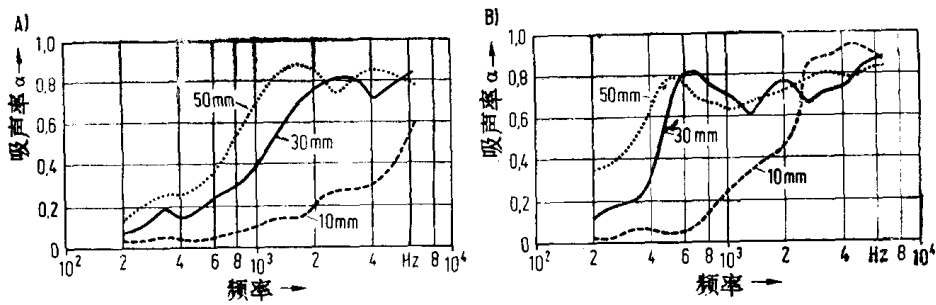


图 5-35 不同厚度聚醚型(A)和聚酯型(B)泡沫的吸声作用
(在密度为 25kg/m^3 的阻抗线路中测定)

表 5-8 块状软泡的电性能

泡沫类型	体积电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	介电损失因子 ($\tan \delta$)	相对介电常数 ϵ_r
密度为 35kg/m^3 的聚醚型泡沫	2×10^{14}	0.0032	1.38
密度为 35kg/m^3 的聚酯型泡沫	3×10^{12}	0.0084	1.45

软泡对X光具有良好的穿透性，但不能透过紫外光和红外光。

由于块状软泡是全有机材料，具有可燃性。聚醚型比聚酯型软泡更容易起火，且燃烧速度很快。加入阻燃剂（见5.1.1.6）制得的泡沫体，利用火柴和香烟这类弱火源引火比较困难，移开火源后可以自熄。高回弹泡沫体的特点是即使在不加阻燃剂的情况下，遇到弱火源后只能熔融而不着火，改性异氰酸酯所制的泡沫体能获得最好的效果。

燃烧的危险性随着泡沫密度的下降和交联度的增加而增大。这种规律适合所有的泡沫体。

用含有燃烧抑制剂（如水合铝）胶乳进行后处理的泡沫体，可以有效地防止较强火源的影响。后处理的方法或是泡沫片饱和浸透胶乳，或是在泡沫体表面上喷涂胶乳。采用喷涂法时，胶乳应渗透泡沫体内数厘米。通过后处理，燃烧抑制剂粘附在泡沫体的表面上。聚氨酯和丙烯酸酯胶乳是合适的胶乳，因它们不含卤素，发烟量低于氯丁橡胶胶乳（也是推荐的产品）。加入阻燃剂后的上述效果，还不能对任何实际燃烧情况下的危险性作出结论（见第十四章）。

一定组成的块状软泡在生理上是无毒的，皮肤涂覆和动物喂饲实验也表明没有毒害作用，因此可作包装果品的垫材。在温湿或通风不足的环境中使用块状软泡时，还必须考虑微生物破坏的可能性。因蒸汽杀菌只适合于一定条件，是保护泡沫的临时措施。若在发泡时加入噻啉衍生物或二硫代氨基甲酸盐，可制得抗菌或杀菌的聚酯型和聚醚型泡沫。在泡沫生产时，这些添加物制成糊状加入，对泡沫机械性能没有影响。

5.1.3 块状泡沫体的应用

性能范围宽、制造工艺简单、价廉适宜的聚氨酯软泡具有广泛的用途。主要应用领域各地区有所不同，全世界应用领域的平均分布如下：

家具垫料	40%	包装材料	2%
床垫	25%	家用制品	2%
运输	20%	其他	5%
织物制品	6%		

5.1.3.1 家具垫料

块状软泡是制造装璜家具软垫的理想材料。聚醚型、聚酯型和各种密度的高回弹软泡、完全能满足对耐久性和舒适性能的特殊要求。具有高弹性和强阻尼性能的较软和较硬的泡沫体,更增加了制造各种垫料的可能性。为了获得特殊的装璜效果,在个别情况下使用均匀粘合的材料,其特点是密度高,即硬度高。

选用的材料级别必须与最终使用要求相适应,座垫用泡沫的密度不应低于 $35\text{kg}/\text{m}^3$,而靠垫和扶手用泡沫的密度应在 $28\text{kg}/\text{m}^3$ 以上。

特别是,英国的Furniture Industry Research Association(FIRA)制定了家具领域中各种品级软泡的使用指南。在制垫工业中,软泡与传统材料的组合件具有重要地位。块料或切割型材与弹簧芯、板弹簧或网带相结合,作成活动软垫放在一个实心或弹簧底座上。根据底座弹性的大小,可以使用多层泡沫垫。为了增加舒适性,经常在垫子的上面加一层很软的薄型泡沫垫或一层羊毛状纤维。

近几年来,用聚氨酯软泡作为座具的唯一软垫材的情况愈来愈多。可由适当品级泡沫组合件制成多种优质全泡沫家具座垫。支撑件和边缘增强件使用复合材料,也可用压缩硬度较高的聚酯型泡沫。座垫表层用标准聚醚型或高回弹泡沫,具有较高的回复能力和较好的舒适性。

通过大量的实物试验,研究了软垫家具的燃烧性,主要是用弱火源引火的燃烧性。如何根据这些结果和建议来选择泡沫、织物种类及阻燃夹层的问题将在第十四章中加以论述。新近的结果表明,用专用胶乳混合物处理的泡沫夹层,对阻燃性能具有良好的作用。

5.1.3.2 床垫

软泡质轻,透气性优良,传热和透湿性好并具有生物相容性,因此特别适合于制作床垫。床垫制造工艺非常简单,只要将 $10\sim 15\text{cm}$ 厚的矩形泡沫块包复起来即可。价廉的床垫用结实的条纹棉布包覆,而优质床垫则用编织材料包覆。为了提高舒适性,可用泡沫片或羊毛纤维材料包缝起来。泡沫密度和硬度必须适合最终使用要求。儿童床垫使用较软的泡沫体,而成人床垫则使用较硬的泡沫体,但密度都不能太低。泡沫体太轻,使用时会过早软化,产生较大的下垂度,降低透气和透湿性。德国床垫工业注册商业协会规定 $32\text{kg}/\text{m}^3$ 为最低密度。该协会认为,密度较低的床垫没有足够的耐久性。

医院、疗养院及旅馆对床垫有很高的要求,而聚氨酯软泡足够满足这些领域的要求。由于聚氨酯可以洗涤和消毒,特别适合作医院的床垫。德国在DIN13014标准中规定了对这种用品的最低要求,最低密度为 $37\text{kg}/\text{m}^3$,压缩硬度最大降低25%,厚度最大降低5%。块状软泡制备的床垫也广泛用于部队营房,在制订技术规范时已考虑了这些领域的特殊要求。

近来,在床垫生产中,采用了不同性能的各种泡沫体的层合工艺,例如在密度较高和较硬的泡沫块两面,层合上回弹性较高的软泡,其复合制品接近理想的应力-应变特性曲线,兼有优良的舒适性及耐久性。又如,正反两面均可使用的床垫,在两面采用不同硬度的泡沫体。如果制作其中有孔穴的床垫,还能提高应力-应变特性。采用这种方法,可以增加气室,改进透湿性和传热性。聚氨酯软泡广泛用作内弹簧床垫。床垫中有预制的环形钢质弹簧作芯

子,然后将弹簧芯的各面都包上软泡。这种复合床垫类似于几种泡沫体的复合床垫,实际上其压缩曲线呈线型特性。

床座的好坏明显地影响床垫的舒适性。软泡沫和内弹簧所制的床垫,床座应尽可能结实、透气和透湿,以防止身体过分下陷、潮气和热量蓄积。板弹簧床座是一种理想的结构。为了减小弱火源所造成的引火危险,可以制造具有特殊内衬的床垫,作为家具垫料(见第十四章)。

5.1.3.3 运输

提高安全性和舒适性的要求,决定了聚氨酯软泡在运输领域的使用。

软泡,主要是聚酯型软泡,在汽车、飞机及火车中大量用作座垫。柔软的泡沫座垫为乘客提供了足够缓冲震动和冲击的作用。选择泡沫等级要考虑支撑能力及回弹性,因此必须与座位基础结构件,如板弹簧、线圈弹簧或橡胶带相适应。

车辆座垫往往一次就乘坐几个小时,必须具有良好的透气性和透湿性。湿气主要按水平方向传递,所以,座垫表面的合理构形特别重要。泡沫质轻,对装配飞机具有特殊的价值。座位外形愈是呈直线形的,块状泡沫的加工使用就愈经济。用抛光或磨削方法加工象轮槽这样形状的制件,比较容易,与用胶粘方法粘补中心垫侧面的增强件差不多。用真空切割并随之将切割泡沫片连接到另一制件底部的办法,可以利用矩形泡沫块制造轮廓分明的软垫而没有任何切割损失。

合成织物是制作车辆座垫的常用材料,织物的表面通过火焰层合法与软泡层粘合在一起,为此使用聚酯型软泡或特种聚酯型软泡。另外,座垫表面还可采用介电焊封或缝合等形式加工,而汽车座席的头枕很硬,是用胶接材料制成的。用聚酯型半硬泡模切制作遮阳板衬垫时,高能吸收作用是非常重要的。

汽车车厢上的泡沫内衬,具有良好的吸声作用,厚达2cm的聚酯型泡沫板与PVC薄膜以介电焊封方法粘接起来,制作车厢顶蓬衬里和侧板衬效果很好。这些衬里也有益于乘客的安全。软泡与PVC层合时,必须考虑增塑剂的迁移问题。利用沥青浸渍的聚酯型泡沫来降低发动机室的噪音,即使没有涂层也具有较好的耐油性,安装在发动机罩子下面的仿形泡沫板能起隔音作用。

较小的聚酯型泡沫模切件,有许多用途,制作密封垫片和过滤元件。采用 Chemotronic 方法成型(见5.1.1.4)的网状结构具有最佳的过滤效果。在美国,汽车领域使用的所有泡沫体都必须符合机动车安全标准(MVSS)302的要求。如果需要,还应提供阻燃剂,美国航空工业已建立了类似的试验方法。

5.1.3.4 纺织用泡沫

在软泡与各种纺织品的层合方法中,火焰层合法(见5.1.1.4)是很经济的方法。在该法中,最好使用聚酯型泡沫,因为它的熔融特性比较好。于是,主要使用纺织品聚酯型泡沫层合材料。其特点是泡孔结构很细、抗张强度和伸长率较好。

专门开发的聚酯型泡沫也可采用火焰层合法,使用的类型取决于应用。在泡沫片的一面或两层合织物或PVC薄膜的另一种方法,是用粘接剂粘合。泡沫-织物复合材料具有良好的隔热性和透气性、对皮肤的良好适应性和极轻的重量,是对服装工业具有吸引力的材料。其中以聚酯型泡沫体为最好,因为它们在于洗剂中不溶胀,湿强度也比聚酯型泡沫体高。聚酯型泡沫体的高抗张强度和伸长率有利于与易拉伸的纺织品,如机织品和针织品复合。另外,它们对光和氧有较好的稳定性。

泡沫-纺织品复合材料最重要的应用是作汽车座垫的罩布，也可作外衣、风雪大衣及被子等的衬里或填充材料，可疏缝，也可绗缝。泡沫制件很早就用在衬衣工业中作垫料和形材、制作垫肩和帽内的汗带。在手提包工业中，泡沫是布包、塑料包和皮包不可缺少的衬里材料。软泡可作滑雪鞋、运动鞋、女长统靴和室内拖鞋的内底、后跟和鞋垫及制作轴衬（月牙形衬套）。

5.1.3.5 包装

有效的包装材料必须具备各种功能，特别应对发生的意外冲击具有足够的缓冲作用，以防止所包装的精制品受到损坏。包装物品的敏感度，是用不会导致物品损坏的最大冲击加速度（以g值表示）来量度的。非常敏感的物品，该值可能低于20g，而不敏感的物品可能高达100g。除了包装物品的敏感度之外，有关的运输因素，尤其是跌落高度都有一定的作用，跌落高度和包装物重量有关。甚至在静止状态下也会产生表面静负荷。该负荷是包装物品的重量对包装材料所产生的。

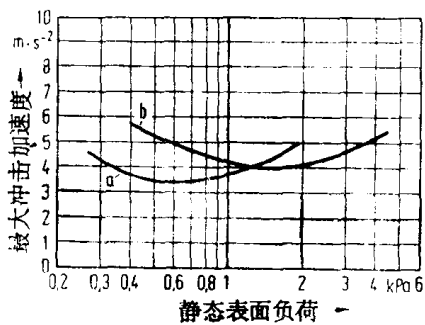


图 5-36 缓冲作用与各种泡沫体表面静负荷的关系
 跌落高度 $h=60\text{cm}$ ；软垫厚度 $d=5\text{cm}$ ；泡沫密度 $=30\text{kg/m}^3$
 a—聚醚型泡沫体；b—聚酯型泡沫体

冲击敏感的物品。图5-36示出在一定跌落高度和软垫厚度下，两种泡沫体缓冲能力的测定值，曲线指出了在一特定的表面静负荷下的最小缓冲值。如果跌落高度不变而改变软垫厚度，则得到另外的一条曲线，曲线最小值的位置发生变化。由于表面静负荷可根据包装物品的重量和表面积计算，由于最大的允许缓冲值可通过敏感度确定，而且最后装货的跌落高度也是已知的，所以，根据上述曲线图能够推导出所需的软垫厚度。

“缓冲性能”是指包装材料降低冲击加速度的能力，冲击加速度与表面负荷有关，因此，得到的最大缓冲作用与跌落试验测定的表面负荷有关。聚氨酯软泡的性能特别适合于包装对冲击敏感的物品。图5-36示出在一定跌落高度和软垫厚度下，两种泡沫体缓冲能力的测定值，

曲线指出了在一特定的表面静负荷下的最小缓冲值。如果跌落高度不变而改变软垫厚度，则得到另外的一条曲线，曲线最小值的位置发生变化。由于表面静负荷可根据包装物品的重量和表面积计算，由于最大的允许缓冲值可通过敏感度确定，而且最后装货的跌落高度也是已知的，所以，根据上述曲线图能够推导出所需的软垫厚度。

作为柔软的块状泡沫，最小的缓冲值位于较低的最狭窄的表面静负荷区内。然而，它们随着泡沫密度的增加而向较高的负荷区移动。

高回弹软泡静负荷在15g左右时最小。在该加速度范围内，甚至连船运过程中的震动也会产生这样低的静负荷。块状软泡主要用来包装敏感的轻质制品，采用适当的制造方法，可使软泡包装材料的形体与被包装物品相吻合，其化学稳定性和重量轻有利于在包装领域中的应用。据证明，无论松散形式的软泡材料，还是砌合式的材料，均适合用来包装物品，尤其适合包装较大的制件。泡沫通过着色、植绒花纹及仿形，可以获得富有吸引力的直观效果，以促进销售。

5.1.3.6 家用制品

如5.1.2中所述，加入特殊消泡剂生产出来的聚氨酯软泡，泡孔结构类似天然海绵。市售的这类海绵的形状和色泽多种多样，主要用于家用制品。根据用途，它们的硬度范围很宽，从极其柔软的到没有弹性的泡沫体。用于护身和按摩，作窗户清洁剂，洗罐器和清洗刷。它们通常与其他材料组合使用。

在多元醇中加入特种添加剂，可改进泡沫体的亲水性。这些添加剂会使聚醚型泡沫体严重膨胀。但用这种添加剂制得的聚酯型泡沫体，其泡孔结构十分精细、吸附性强、抗湿撕裂强度也很高。

铺装地毯的起居室，愈来愈倾向使用地毯底衬，以改进舒适性及隔热隔音性能。在美国，聚氨酯泡沫极为广泛地应用于该领域。由于需要高载荷而广泛使用高密度粘合材料，为此专门开发了具有高含量无机或有机填料的聚醚型泡沫。

将双面粘接带粘在泡沫带上，得到易于安装门窗，如接合处所用的密封件。该密封件能防止气体和灰尘的渗透。

5.1.3.7 其他应用

由于聚氨酯软泡吸收声波的性能好、大量地用于具有宽频音响装置的室内，但仍必须合理选择泡沫的种类、厚度、外形和泡沫元件的安放位置（见5.1.2）。有或没有覆盖层的泡沫体可以直接地固定在墙壁上或天花板上，泡沫体间也可留有一定的间隙。在特殊情况下，如播音室或播音区，可将所有壁面都贴上泡沫，实际上，形成了隔音室。根据实施的建筑法规，必须进行适当的阻燃终饰。为了将火险降到最低程度，用适当的胶乳浸渍或喷涂泡沫，可将火险降到最低程度。美国建筑法规要求，如果有10%以上的墙壁覆盖着可燃材料，就应使用防火层，如符合规定的墙粉或糊墙纸板。软泡也适合直接用于遮盖噪音源。通过遮去噪音音源（如气锤）或者通过遮盖噪音音源（如鼓风机和空调器）的方法，可降低噪音。泡沫对包装物体的适应性及它的耐油性、耐燃性，特别有利于作包装材料。浸渍沥青或沥青类似物，能使泡沫具有防水特性，另外还能大大降低泡沫的回复速度，因此可将压缩状态的泡沫材料放进狭窄的空间，待泡沫回复后空间完全被封死，包括湿气的渗透空间。软泡的导热性低，可用于加热容器和管道的保温，虽然保温性能不如聚氨酯硬泡好，但结构很稳定，与保温体表面的吻合性好，因此对这种应用特别适合。用适当厚度的泡沫片材缠绕在管道上保温，再用PVC外壳包复，这是泡沫片材的重要应用领域。通过这种方法保温的加热管线随时都可以靠近。对于低温保冷而言，需加防护散层，以防止湿气渗入泡沫并在其中冷凝。

现已证明，在气候控制和通风系统中，以及在防护面罩滤尘器中，利用后处理的泡沫来制造都是有效的。特殊情况下，还可用来过滤液体，只要这种液体不破坏泡沫即可。软泡可以透过X光线，因此在X光检查时，用来支托身体。弹性绷带是软泡在医学方面应用的一个实例。

在体育锻炼方面，用泡沫制作体操、柔道和摔跤的软垫，作跳高和撑杆跳的抗冲击垫。从新的跳高技术和发展来看，泡沫对这些运动具有重要作用。由泡沫制造的球类和飞盘是一种大众玩具。

5.2 地毯底衬

发泡的弹性聚氨酯对涂覆簇状地毯背面具有一定的重要性。反应混合物的输送和总的修饰工艺都是连续的，因此将这种特殊应用与块状软泡加工一起放在本书中介绍。

5.2.1 底衬制品

簇状地毯必须采用底涂层，以获得特殊的使用性能和提高行走的舒适性。底涂材料主要使用含水的天然、合成橡胶胶乳为基础的发泡材料，有的用PVC塑胶，近来也用聚氨酯。胶底衬涂覆工艺分两步。首先涂覆高填充量的预涂层，借助它将毯绒粘附到起始底面上，并在热空气烘箱中干燥。在传统工艺的第二步中，用刮浆刀把低填充量的胶乳涂覆到第一步涂覆的地毯底面上，进行机械法发泡，然后再次干燥。

根据配方所用的聚醚多元醇和芳族异氰酸酯或异氰酸酯预聚体的不同，可以采用各种方法制造聚氨酯为基础的底衬涂层。尽管聚氨酯的价格比胶乳贵，但其泡沫体在加工和性能上的优越性，决定了它在该工业领域中的应用。然而与胶乳相比，用聚氨酯涂覆耗能最低，因为不需蒸发大量的水。同时加热烘道的温度也能降低。这也就提高了生产效率，所以，在制造上是比较经济的。

使用市场上供应的聚氨酯，就能获得底衬涂层，不需事先加工预涂层。在80~100℃下也能涂覆精致的织物面，而不损坏绒毯。聚氨酯加工时不产生废水，这是重要的经济和生态因素。主要的固体废料可以烧掉或堆放在废料处，如果这样做符合当地的环保规定的话。

5.2.2 生产

生产方法分为直接涂覆和逆向涂覆。一般，考虑价格和粘度，需使用30~50%（按底衬涂层重量计）的无机填料，最好用微晶白垩和白云石，美国通常用水合铝，特殊制品也有用重晶石的。填料通常是加入多元醇中，用高剪切力搅拌器混合均匀，成一种“化合物”，其共反应物是室温下为液体的MDI或TDI及其预聚体。用螺旋泵和搅动式混合头对各组分进行连续计量和混合。

5.2.2.1 间接涂覆^[23~25]

为间接涂覆所开发的聚氨酯体系，以少量的水作发泡剂，水与多元醇混合。从横向往返移动的混合头中所输出的反应混合物，直接或通过耐压软管涂覆在涂有脱模剂的传递装置上，用刮浆刀把混合物拉成所需厚度。然后，将红外加热棒或加热板干燥过的地毯立刻贴在不流动的液体反应混合物上，加热、反应混合物膨胀并粘合在地毯上。从传递装置上取出涂覆好的地毯、冷却、修整，经“J-Box”储藏区送到加工区。

聚四氟乙烯涂覆尼龙带和玻璃纤维增强环氧树脂或钢制迴转滚筒作为隔离运载装置，直接或间接加热到80~150℃。为了提高反应速度，加热源可放在刮浆刀和供毯器之间。现已

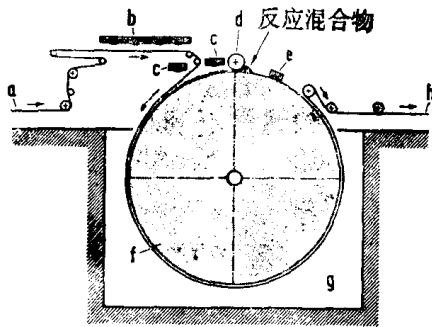


图 5-37 地毯底衬的间接涂覆工艺

- a—待涂地毯； b—可调红外加热装置； c—红外加热装置；
d—刮浆辊； e—脱模剂涂覆器； f—传递滚筒；
g—滚筒箱（80℃）； h—涂覆地毯

证明，涂辊是对滚筒定量涂覆反应混合物的有效装置，而气刀只适用于低涂覆量工艺。用不含硅酮的工业石蜡作脱模剂，事后可以方便地将地毯粘接到混凝土地板上。在使用聚四氟乙烯涂覆的尼龙带时，应先涂覆丙烯酸乳液并干燥，形成隔离薄膜。加热后隔离薄膜粘附到泡沫上，离开运载装置（见图5-37）。

5.2.2.2 直接涂覆

直接涂复可以采用喷涂^[26]（图5-38）或沫状发泡方法^[27,28]（图5-39）。使用喷涂工艺，不能用刮刀涂覆。未加填料的多元醇，除含催化剂和稳定剂外，还含有少量水作发泡剂。

多元醇组分在特定的搅拌混合头中与甲苯二异氰酸酯混合。混合物通过耐压管流到安装在往复运载装置上的喷嘴中，再从喷嘴喷涂到固定并运行在拉幅机机架中的地毯上。调节反应混合物的活性，以得到地毯所要求的渗透深度，为此，准确控制原料温度是相当重要的。为了缩短熟化时间，喷涂之后立刻将带有发泡底衬的地毯通过红外加热箱。地毯在整修或辊压之前，对泡沫进行压印，以使涂层表面平滑。

采用移植于乳胶加工的沫状工艺，生产聚氨酯泡沫，对地毯市场具有重要意义。原有的计量和混合装置经某种改造后，是可以用来生产的。主要使用白垩或水合铝填充的聚醚体系，它用特制的聚醚聚硅氧烷共聚体为稳定剂，与MDI类异氰酸酯反应。在使用TDI及其预聚体时，可以不添加稳定剂。沫状发泡所制得的涂层，泡孔细，表面性能优良。由于泡沫除了在加热烘道中发生热膨胀外不再继续发泡，所以底衬的不均性易被掩盖，厚度变化很小。然而，高填充的机械发泡的反应混合物粘度大，不便于地毯纱线与泡沫底衬的粘合。在这种情况下，以聚氨酯为基础的单层预涂层为最好。

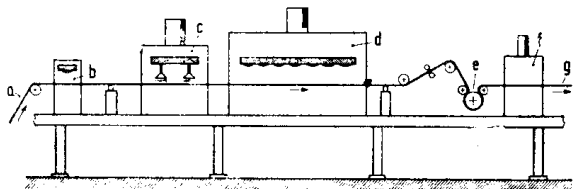


图 5-38 喷涂法直接涂覆的地毯底衬

a—未涂覆地毯；b—预热地毯的红外加热区；
c—喷涂台；d—红外加热区；e—滚压机；
f—冷却区；g—涂覆地毯

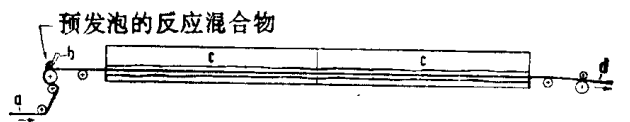


图 5-39 沫状法直接涂覆地毯底衬

a—待涂地毯；b—刮浆刀；
c—热烘道；d—涂覆地毯

5.2.3 性能

地毯底衬的综合性能取决于许多因素：地毯纱线种类和重量、起始底衬的材料和重量，它们与涂层的组成、重量和密度都是相当重要的参数。直接比较不同的聚氨酯涂层体系是有困难的，所以，下面仅就某些重要的装配性能和使用性能作一介绍。

为了降低运输价格和便于装配操作，涂覆地毯的重量应尽可能轻一些，但较重的地毯铺放平整，不需按常规粘接到地板上。通过改变填料用量、涂层厚度和重量，聚氨酯涂层就可以满足各种特殊要求。喷涂工艺能生产出重量很轻的涂层。由于聚氨酯涂层的强度高，地毯非常容易剪切，切边平滑，且几乎看不出结合缝。对用户来说，簇球强度、线束穿透程度和轮椅碾压试验、寿命、地毯的尺寸稳定性都是比较重要的，而且这些性能都与涂层质量相关。不需预涂层的工业化聚氨酯体系是可用的，至少适合住宅使用，因为它们具有适当的簇球强度和线束穿透率。作为某些特殊应用的地毯，必须采用预涂层，因为所受应力大（如受轮椅碾压和铺在楼梯上）。所以，使用的涂层密度较高。聚氨酯无味，对常用清洗剂和溶剂稳定，其底衬不含任何水析出物，所以不会像胶乳泡沫那样形成水斑。在长期静载荷作用后仍具有高弹性和良好的回复性，可防止家具腿脚垫发生永久变形。

用织物带作骨架生产的填充聚氨酯涂覆板，用作体育表演场地板的弹性覆盖层^[81]，PVC地板覆盖层是用一定量的机械发泡聚氨酯涂覆的。

5.3 软质聚氨酯模塑泡沫体

软质模塑泡沫体与软质块状泡沫体的主要区别，在于其生产方法。模塑泡沫体是通过聚氨酯原料在模具中反应生产的。采用这种方法，模塑品可以直接复制出模具的形状，所以，软质模塑泡沫体获得迅速发展，在市场上占有重要地位。合理选用异氰酸酯、多元醇、催化剂、稳定剂和发泡剂，可以加工各种用途的软质模塑泡沫制品。

生产时，所有反应组分是在模具中进行一步反应，可用高压或低压设备加工。因模具必须逐个填充，操作原理是间歇式的。

根据原料的反应性，有些反应混合物可在不需外热情况下，仅几分钟即可在模具中完成反应，而有些泡沫则需加热，直到模具中的泡沫体完全熟化。就生产方法而言，有两种：一种是冷熟化模塑泡沫体，另一种是热熟化模塑泡沫体（块状泡沫中冷熟化泡沫的概念见5.1.1.6）。英语中，术语HR泡沫（HR=高回弹）也引进冷熟化泡沫体，因为这种材料的性质类似于乳胶。

模塑泡沫体的硬度/密度关系、弹性及减振性能是其主要的物性指标。通过选择原料和最佳配方，可广泛改变模塑泡沫体的上述性能，满足各种应用领域的要求。热模塑和冷模塑泡沫体的性能区别，主要是IFD（成穴负荷形变），冷熟化泡沫体的回弹性比热熟化的好。由于热熔融特性不同，冷熟化泡沫体的可燃性与热熟化泡沫体也不相同。如使用适当，模塑泡沫体可显示出较好的耐老化性能，长期使用厚度损失及承载能力的下降也比较轻微，因此，模塑泡沫制品能较快地为市场所承认。现在，其地位已与切割的块状泡沫制品相当。模塑泡沫的生产能力促进了它的发展，可以加工出形状复杂的制品，既方便又无废料。另一优点是能在需要部位嵌入泡沫增强件，或一步法制造“双硬度”泡沫制品（见5.3.1.2）。因具有上述优点，软质模塑泡沫体在1978年的世界消耗量已达30万吨。结实耐用、具有支撑能力或非常柔软、高弹性的泡沫体已用于住宅和办公室。在汽车部门，座垫及靠背是最重要的应用领域，因为根据不同类型的汽车可以调节其缓冲性能及减振性能，所以，可以提高乘坐的舒适性。在工业制品中，主要生产类似泡沫橡胶的衬垫。

5.3.1 软质模塑泡沫体的生产

5.3.1.1 原料

热、冷熟化泡沫生产工艺使用各种活性的聚醚和多异氰酸酯。为了表征聚醚特性，可设计一种研究模式，即试验聚醚、TDI和双（二甲基氨基乙基）醚催化剂反应混合物的粘度随时间而增大的情况。图5-40中的各种聚醚都可作为生产热熟化泡沫体的基础聚醚。C~G类聚醚的活性高，可与活性较低的TDI65/35反应发泡，但它们特别适用于生产冷熟化泡沫体。

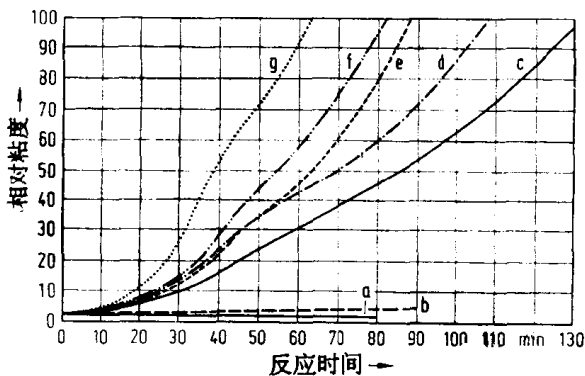


图 5-40 模塑软泡沫体所用的典型三官能聚醚的相对活性，可用与TDI80/20反应、催化剂为NiAx A—1时相对粘度的增大来测定

a—环氧丙烷聚醚；b~g—具有逐渐增大环氧乙烷端基的环氧丙烷聚醚

热熟化泡沫体 分子量为3000的聚醚多元醇，最好用来生产热熟化泡沫体，所用的典型异氰酸酯是TDI80/20。然而，生产非常坚硬的制品时，常用分子量为5000的高活性聚醚和TDI65/35。一般用水与异氰酸酯反应放出的CO₂作发泡剂（见2.1.1）。聚醚主要以甘油或三羟甲基丙烷为起始剂，因此其官能度等于3。

为了获得较硬的泡沫体，常用官能度较大的多元醇，如山梨醇为起始剂的多元醇。如果用乙二醇或丙二醇之类的线型多元醇作辅助起始剂，可改善抗张强度，而且可制得特别柔软的泡沫体。最初仅使用环氧丙烷聚醚（图5-40中的a类），而图5-40中的b类“封端”聚醚能缩短熟化时间，进而用于模塑泡沫体的生产。为

提高热熟化泡沫体的承载能力,除用类似a类的高活性聚醚外,也使用填充聚醚。填充聚醚是一种稳定的聚脲(PHD)或苯乙烯与丙烯腈(SAN)共聚物的分散体系。这种聚醚通常是分子量为3000~6000的三官能聚醚,作为未填充聚醚的混合物。

制备热熟化泡沫体时,多元醇和异氰酸酯形成聚氨酯的反应速度应与水和异氰酸酯的反应速度相同。但与发泡和成脲反应相比,聚合物网络的增长不够快,因此,反应的催化作用与升起泡沫的稳定作用必须平衡,以弥补这种不足。在一系列金属催化剂中,人们公认辛酸亚锡(SO)是形成聚氨酯的强催化剂,这与块状泡沫中的情况一样。

在含水的富环氧乙烷聚醚中,SO失去活性。异氰酸酯与水反应所用的催化剂有三亚乙基二胺、双(二甲基氨基乙基)醚和三乙胺。在泡沫升起时和结束后,最重要的是泡沫应具有足够的稳定性。为此,应象在块状泡沫体中使用的稳定剂那样,使用聚醚聚硅氧烷为基础的水溶性稳定剂。稳定作用和/或交联作用不协调时,泡沫塌陷,而化学交联不足或闭孔率太高时,泡沫开裂。为使泡沫开孔,泡沫升起结束时应放出过量的CO₂,使泡孔的孔膜大部分吹到泡孔骨架上。如稳定或交联催化作用过分,有碍开孔而形成闭孔泡沫,发泡属不正常。与冷熟化模塑泡沫体相反,用辗压法使泡沫开孔是不实际的。稳定化和开孔机理是文献中^[33]重点说明的问题。三氯一氟甲烷和二氯甲烷是物理发泡剂,补充CO₂的不足,可混合在多元醇中,也可单独计量,最大用量大约20%。辅助发泡剂能提高膨胀泡沫的流动性、稳定性及开孔率,形成密度和硬度较低而弹性较高的泡沫体。这种发泡效果,是单靠CO₂所不能获得的。若增加用水量,则要求增加异氰酸酯用量,也就是增加聚合物结构中的脲含量,从而改变了泡沫性能。

根据加工性能的要求,100重量份多元醇的水用量在4份以内,一般用2.5~3.5份。

按表5-9~5-11配方,可生产典型热模塑泡沫体。如果使用官能度较高的聚醚取代泡沫II中的三官能团聚醚Desmophen 3900,将得到硬度较大,而伸长率略低的泡沫体。多元醇种类、水用量和异氰酸酯指数影响泡沫体的坚硬度。5.3.2中所介绍的泡沫性质能满足泡沫耗量很大的汽车工业的有关要求。

表 5-9 图5-40中b类聚醚(羟值56)和TDI80/20为基的热模塑泡沫体(I)

Desmophen 3411	100.00
水	3.5
稳定剂 OS 32	0.8
催化剂 A-1	0.15
Desmorapid SO	0.14
Desmodur T-80(NCO48.3%)	42.5(指数100)

表 5-10 c类(图5-40,羟值56)聚醚和TDI65/35的热模塑泡沫体(II)

Desmophen 3900	100.00
水	3.4
稳定剂 OS 32	0.8
Dabco	0.1
Polycat 8	0.2
辛酸亚锡	0.25
Desmodur T-65(NCO 48.3%)	38.4(指数100)

表 5-11 较高官能度聚醚(羟值36)和TDI65/35的热模塑泡沫体(Ⅲ)

Desmophen T.P.PU 3129	100.00
水	3.2
Desmorapid PS207	0.25
稳定剂 OS 32	0.8
辛酸亚锡	0.22
Desmodur T-65(NCO 48.3%)	36.5(指数100)

冷熟化模塑体 冷熟化模塑制品的生产,是由于六十年代中期开发高活性聚醚后获得成功的。该工艺在室温至65℃下模塑。对图5-40中各种聚醚的粘度增长趋势进行比较说明,c~g高活性聚醚适用于冷熟化泡沫体。一般使用分子量大约为4,800~6,500(羟值26~35)、伯羟基比例为65~90%的三官能团聚醚多元醇。该聚醚用5~20%的环氧乙烷封端(见3.3)。在这种情况下,基础聚醚是环氧丙烷聚合物,或环氧丙烷与环氧乙烷的共聚物或嵌段聚合物。作为异氰酸酯组分,早期使用TDI与MDI齐聚体的混合物^[34]。长期以来,冷熟化工艺的研究仅限于如何使TDI与MDI的混合性达到最佳化和改进现有异氰酸酯的活性。由于改性TDI的开发而满足了对抗张强度性能及IFD的更高要求。

在上述异氰酸酯单体或混合物中含有预聚体或三聚体的溶液,是生产上最有价值的改性TDI。用这类改性体制造泡沫体,加工范围宽,质量优异,但由于价格因素,使用TDI和MDI齐聚体的混合物更为有利。利用TDI80/20与MDI混合物为基础的配方体系,发泡工艺稳定,而用TDI65/35与MDI的混合物时,所得泡沫体的硬度较大。这些混合物本身的反应活性较低,活化余地较大,因此,必须开发模具停留时间较短的模塑泡沫体系^[35]。如果异氰酸酯混合物中TDI的用量较多,泡沫体的抗张强度性能特别好。而MDI用量较多时,抗张强度较低,给下一步加工带来麻烦。如果不混入TDI而只用MDI齐聚物,冷熟化泡沫体系能满足市场的使用要求。此时,2,4'-与4,4'-MDI异构体之比、单体与聚合物之比及特殊聚醚的使用将具有重要作用。在实际应用中,异氰酸酯混合物的贮存稳定性,是限制它能否混合使用的决定因素。如果增加聚合MDI用量,可以降低对常温的敏感性(4,4'-MDI熔点为40℃)及由于二聚反应所产生的沉淀倾向。MDI体系制得的泡沫体,其硬度、开孔结构和反应性与MDI单体含量及异构体比例有关。把这些异氰酸酯分属于基础活性低于TDI混合物或改性的异氰酸酯,而且活性调节的范围较宽。当双环的含量一定时,MDI体系的反应性随着2,4'-异构体含量的增加而下降。使用2,4'-异构体含量较多的MDI体系时,可以满足对泡沫流动性的较高要求。而使用4,4'-异构体含量较多的MDI时,尽管降低了流动性,但能在1~1.5分钟内脱模。MDI体系为基础的泡沫体,硬度-密度关系一般都十分理想,而且不必使用填料和超灌注模塑^[356]。

使用填充聚醚,也能在不降低泡沫抗张强度性能的情况下明显改善硬度-密度关系(图5-41)。这是聚脲(PHD)或苯乙烯-丙烯腈共聚体(SAN)在聚醚中(冷熟化泡沫用)的稳定分散体系获得发展之后才实现的(见3.3.1.1)。填充聚醚的特点是加工性与使用MDI体系时相当或更好。在多元醇配方中,当水用量高于3.2重量份时,PHD聚醚可以大大改进加工性能。就市场情况看,冷熟化泡沫体对聚醚和多异氰酸酯的选择范围比热熟化泡沫体的宽一些。

冷熟化工艺中的反应与热熟化的不同,聚氨酯网络的形成反应比异氰酸酯与水的反应

快。快速的聚氨酯反应使物料粘度迅速增大，泡沫膨胀时产生较高的内在稳定性，因此，仅用较弱的稳定剂和乳化剂便能调节泡孔结构和稳定表面，一般用非水溶性的分子量较低的硅氧烷。这种化合物仅稍微促进闭孔的形成。与热熟化工艺不同，冷熟化工艺容易产生闭孔泡沫，脱模后必须压开。从发泡的可靠性出发，一般不要求泡孔结构完全是开孔的。另一不同之处是冷熟化泡沫体的泡孔结构规整性较差。上述表面活性剂基本上能控制泡孔的大小，每公分切割面上大约有15个泡孔的泡沫体为最好。在整个反应期间，发泡与交联反应的催化作用必须达到良好的平衡，否则形成的泡沫不稳定，导致塌泡或形成闭孔制品。若闭孔不能完全压开，则过后产生收缩。两种作用达到平衡的定量关系可用凝胶/发泡分布图表示^[33,36]。图5-42描述了基本的反应历程。

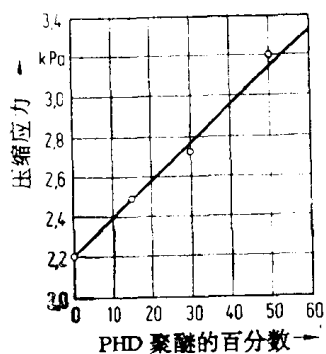


图 5-41 HR泡沫体的压缩负荷形变与配方中PHD聚醚百分用量的关系

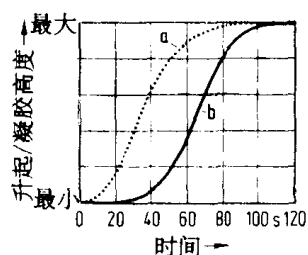


图 5-42 典型HR泡沫体的凝胶/发泡曲线图
a—升起高度；b—粘度增长

叔胺主要作凝胶催化剂，代替热模塑泡沫体中所用的典型锡化合物。许多配方是以双(二甲基氨基乙基)醚(主要作发泡催化剂)和三亚乙基二胺(主要作交联催化剂)的复合催化剂为基础的。通过与第三种催化剂的协同作用加快了反应，使泡沫稳定性得到很好平衡，并形成既薄又软的模塑表皮。以前经常使用很有效的三乙胺和N-甲基吗啉，由于少量挥发就具有强烈臭味而被逐渐取代。高效凝胶催化剂二月桂酸二丁基锡虽能提高泡沫体的机械性能，但在配方体系中不稳定。为了提高每套模具的生产效率，应力求不断地缩短模具停留时间，因此泡沫体必须快速熟化而不易变形，溢料不粘在模具上，即使粘上也必须容易清除。为此必须加快催化作用，但这会使发泡和凝胶反应更难控制。如果两种反应的平衡失控，可能导致闭孔率过高、流动性不好。在许多情况下用开孔剂协助打开泡孔(见3.4.4)，三氯一氟甲烷可改进流动性，然而，会使泡沫体既轻又软。以前利用有机物填充多元醇，可以明显地改进硬度/密度关系。加入交联剂也能达到此目的，官能度大于2的端羟基或端氨基化合物，如甘油、三乙醇胺及三羟甲基丙烷都是可利用的交联剂。但这类交联剂降低泡沫体的抗张强度。另一方面，应该估计到，能提高泡沫体交联密度的所有物质都能改进压缩永久变形。这对官能度较高的交联剂和多元醇来说，确是如此。于是，在设计冷熟化泡沫体配方时，又要决定于许多基本原料和添加剂。泡沫体的一般性能，尤其是硬度/密度关系与配方体系有关，受模塑密度和指数的影响。表5-12和表5-13示出冷模塑泡沫体的典型配方，所制泡沫体具有不同的硬度/密度关系。

5.3.1.2 加工工艺

生产热模塑和冷熟化泡沫体的加工工艺，计量方法基本是一样的，但是模具种类及其操作方法又有根本的不同。

表 5-12 以羟值28聚醚为基础的冷熟化泡沫体 I

Bayfit 3963	100.00
水	3.0
甘油	1.0
Dabco	0.2
三乙胺	0.4
稳定剂 KS 43	1.0
Desmodur 44VT(NCO %38.0)	46.0 (指数100时)

表 5-13 以羟值28PHD聚醚为基础的冷熟化泡沫体 II

Bayfit 3819(PHD)	50
Bayfit 3963	50
水(总量)	3.0
Dabco	0.2
N-甲基吗啉	0.4
双(二甲基氨基乙基)醚	0.1
稳定剂 KS 43	0.8
Desmodur VT06(NCO %44.5)	36.0(指数100时)

采用高压或低压发泡机均能进行各种组分的计量和混合。高压工艺中，原料以撞击液流的状态注入到节流混合室中形成旋流。低压机中，原料靠搅拌达到充分的混合。高压机的优点是混合头容易操纵，混合室体积小。混合室和输出管不用溶剂而用压缩空气或机械活塞清洗。最现代化的混合头，是一种自清洗的横向活塞混合头（见第四章）。特殊排列的混合室和排料管，即使产量较高也能平稳铸塑反应混合物。在其它组分混合物中不稳定的催化剂，最好单独计量加到多元醇中。物理发泡剂一般加到异氰酸酯组分中。近来正在推广三组分或四组分的混合头。工作压力在10~20MPa之间，所用原料的粘度限制在1500mPaS左右。低压机也能处理粘度较高的原料，注入模具的反应混合物在低压下发生乳白，减少了泡沫体产生面孔穴的危险。低压机混合室的体积比高压机的大，这是它的一个缺点。如果不作快程序注射时，每次注模后都要用溶剂清洗，损耗材料和溶剂。市场上的低压发泡机最多能同时处理7个单组分。

热模塑泡沫体的生产 热模塑泡沫体生产工艺，必须把热传到泡沫体上。模具需经受室温到250℃之间的温度变化而不受损坏，传热性优良，可用黑铁皮（1.5~2mm）、铝板（4~6mm）或铸铝（6~10mm）制造。模具壁较薄，则传热性好。与冷熟化泡沫体生产工艺相比，热模塑泡沫体不能以过量填充模具的方法来提高它的密度和硬度。在未加热之前，泡沫几乎没有交联，过量混合物通过必备的排气孔挤出。模具中形成的压力将导致闭孔过多，模塑体内部开裂，所以整个模盖上必须不断排气。热模塑泡沫体生产工艺接近无压，对装置的稳固性几乎没有要求，对模具密封性要求不严。实际上，模盖上有排气孔的模具，注射泡沫容易过量，要大量处理溢料。排气孔的位置根据经验确定，模具尺寸一般应按约2%的泡沫收缩率设计。各种模塑件都有一个准确的收缩率，必须根据实验确定。生产具有最佳表层的模塑制品时，要求模具内壁表面具有一定的粗糙度，这可用喷砂的方法达到。

生产热模塑泡沫体的工艺步骤见图5-43。在涂过脱模剂的模具中放入金属丝嵌入件，再

生泡沫、模塑泡沫或类似物 (1a)，然后将反应混合物搅拌成浆状或层流状铸塑到敞模中 (1b)。为保证泡孔结构规整、匀细、每厘米大约有20个泡孔、良好的空气流动性、不形成孔穴等，原料中必须含有一定量的悬浮气体，以形成足够的泡孔核。孔核太少、泡孔大，倾向闭孔，而孔核太多，结果反之。由此可见，原料的混合程度影响这些性能。通过混合室的调节，控制高压工艺中的撞击混合法是重要的。为使制件表面无缺陷，反应混合物必须尽可能以平稳层流输送，否则可能产生孔穴。发泡机输送的原料，只能在一定温度范围内使用才不致产生缺陷。温度范围取决于各种泡沫配方。原料的温度是通过热交换器循环来控制的，一般加工温度为20~40℃。夹紧填充物料的模具 (1c)，在泡沫升起和挤出后放入熟化箱中加热 (2)，确定烘箱热容量时，必须考虑模具材质和生产周期。目前，大多用热空气烘箱。图5-44示出了当温度得到最佳控制的条件下，模具和聚氨酯泡沫体的温度趋向。泡沫体完全升起后，将模具内壁快速加热到120℃，可缩短熟化时间。最有效的方法是用热交换流体直接加热模具〔38〕。热模具上的泡沫挤物，用高压空气或旋转金属刷除去。一般，用手工从开模的模具中取出模塑制品 (3a)，清除模具上的残留泡沫，然后用喷涂法将蜡分散体 (最好是水基的) 喷涂在模具上作为脱模剂 (3d)。为了将模具冷却到注模时的温度30~40℃，必须通过水浴或空气浴冷却区 (4)，再开始新的生产周期。模具停留时间10~15分钟，而脱模为下一个生产周期准备模具及冷却共需约10~15分钟，因此整个生产周期20~30分钟。生产周期也取决于模具大小和种类。能源消费对生产热模塑泡沫体的成本影响很大，所以，今后的发展方向是缩短模具停留时间和降低加热温度。

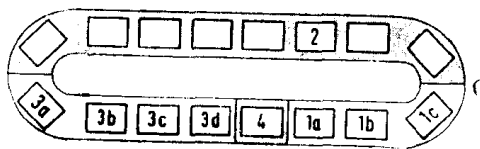


图 5-43 热模塑泡沫体的生产示意图

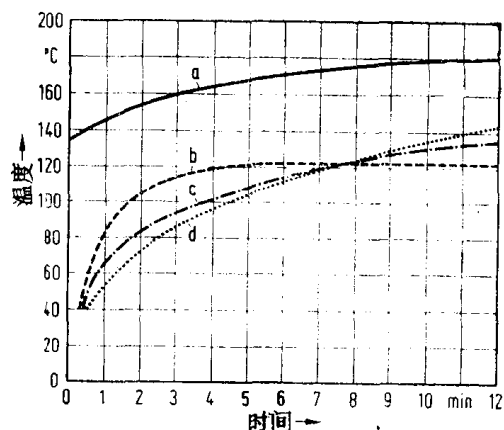


图 5-44 热模塑泡沫体的生产工艺：热空气加热的温度趋向

a—烘箱温度；b—泡沫中心；c—模具内壁；d—模盖内部

冷熟化泡沫体的生产 冷熟化泡沫体系不需加热，在较短时间内即可发生反应，所以模具停留时间较短，而且，将模具装在圆盘传送带上，乃至固定式的操作都是有益的。为使模塑制品表面达到最佳程度，模具温度应保持在30~65℃范围内。这对调温烘箱中或受直接加热的泡沫体系、模具材料及脱模剂都是最适合的温度。泡沫形成反应放出的热量，足以满足较低反应温度的要求。模具温度还取决于模具材料，薄壁铸铝模具所要求的温度高于玻璃纤维增强聚酯或环氧树脂塑料模具。冷熟化模具应承受1~2个大气压，启模线尽可能紧密，要求夹得很紧。用气囊夹紧模具，有利于整个启模线上的压力均匀分布，避免泡沫缺陷。如果发泡物料不加控制地从模具中挤出或模具漏压（漏气），泡沫体则因降压而产生孔穴或受剪切而塌陷。与热模塑泡沫体工艺相反，冷熟化模具排气应当严谨。虽然排气孔或排气缝隙很小，但原料可以过量填充模具，使冷熟化泡沫体的密度比自由发泡的密度大四分之一左右，从而可调节泡沫硬度。与热模塑泡沫体一样，在设计模具尺寸时，应按模塑件大约2%的收缩率加以考虑。目前在工业生产中，模具采用循环的热交换流体直接加热。

图5-45是生产周期为6~10分钟的生产线示意图。就生产程序而言,固定式生产不同于圆盘传送带方式的生产。其生产程序如下:

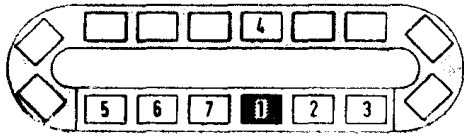


图 5-45 冷熟化模塑件的生产示意图

1. 在热处理模具中喷涂脱模剂。一般,使用蜡在低沸点有机溶剂中形成的溶液,蜡膜可在40~60℃快速干燥。如果蜡膜太厚或在与反应混合物接触时还未干燥,脱模时模塑件就会产生缺陷。

2. 如果需要,在应有位置上放入嵌件。

3. 敞模或闭模填充物料。如果合模时间比注料和泡沫升起的时间长,最好通过闭模模盖的盖孔进行铸塑。如果敞模铸塑,可按层流浇注法注入反应混合料。此法能避免象复杂模制品中所产生的夹气、泡沫“翻卷”(roll overs)等缺陷。在限定模具方向和排气孔的位置时也要考虑这些因素。另外,应设计计量装置,以便有足够时间进行层流铸塑,保证在泡沫开始升起之前将混合料全部注入模具。一般,模具填充后被送到最佳的位置上。

4. 泡沫熟化。模具在热空气烘箱中或用辐射热加热到50℃左右。循环热交换液体直接加热有其优越性,特别是能很快达到模具温度,而且恒定准确。

5. 模具加热1~10分钟之后,卸下夹具。

6. 模塑件用机械或手工脱模。

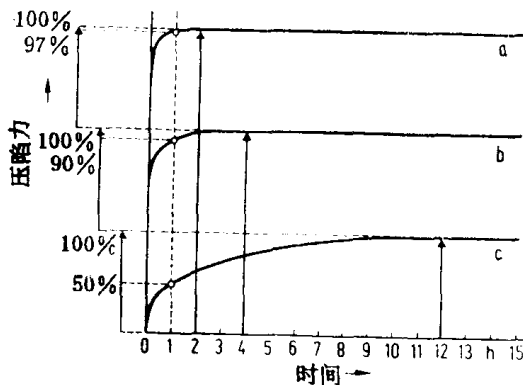
7. 清除模具溢料。

与开孔的热模塑泡沫体相反,闭孔的冷熟化模制品必须用辗压机、破碎辊或真空技术进行辗压。

在加工快速反应的泡沫体系时,例如以特种MDI为基础的体系,应特别注意铸塑技术、模具方向、发泡机的输出能力、模具排气及其几何形状。

热模塑泡沫体在1~2小时之内能达到最终硬度,而冷熟化泡沫体的熟化时间较长,可能要半天,其中气候条件也有影响(见图5-46)。

图 5-46 脱模后,热模塑泡沫体(a)和快速熟化的冷熟化泡沫体(b)及常用冷熟化泡沫体(c)的硬度增长历程



另外,冷熟化模塑体的硬度在未达到最终硬度的90%之前,必须单独存放和运输。在这方面,快速脱模体系的优点便显示出来。

生产“双硬度泡沫”是冷熟化模塑工艺中的一种特殊方法。它是指由软、硬两层泡沫组成的泡沫垫。当然,这种坐垫也能由不同硬度的切割泡沫块胶合而成,但直接发泡比较别致和经济。为避免在交界处产生硬层,交接处应该是一个封闭式的表面层,即为模塑表皮。图5-47介绍了这种坐垫的生产方法,既可以用具有两种不同形状模盖的模具,也可使用两个单独模具。另一种工艺是同时平行铸塑不同的反应混合料,发泡制得局部性质不同的模制品。此法改进了坐垫横向的支撑性能(双硬度泡沫),而不用嵌入件。

加压或减压发泡方法代表了泡沫成型工艺的新发展。模具必须密封在一个容器中,于是,压力在整个发泡期间都是可调的。这种方法的一个优点是在不用物理发泡剂的情况下,只用3~3.5% (重)的水即可制得密度和硬度较低的泡沫体。虽然技术难度较大,但由于节省了原料而得到部分补偿。在低于或高于常压下发泡,能得到常压工艺无法得到的泡沫体性

能。该生产方法要求特殊配方，整个过程压力都需要准确调节。

生产整皮和密度较大的小制件时，如泡沫橡胶垫，需要横截面狭窄的复杂模具。通过浇口填充闭模，确保层流，可制得无孔穴的优质制品。

在预成型覆盖层中的发泡工艺 在预成型覆盖物中的发泡工艺可采用两种方法：一是深拉不渗透的覆盖层或薄膜（形成真空），覆盖在模具表面；另一种是涂覆模具内壁的方法（IMC），将单组分或双组分涂料喷在模具内壁上。在上述任一工序结束之后，将泡沫浇注在覆盖层上面。利用涂覆模具内壁的方法生产模制品，可以形成带有任一色彩的既柔软而又非常耐用的表皮。生产工序与前面介绍的冷熟化工艺有下列不同：

打开加热到约60℃的模具之后，用单组分或双组分喷涂设备在模具内壁、启模线或模盖上喷上一层十分之几毫米的涂层。其厚度反应一致，不能流到表面凹陷处，而且涂层表面应易起皱，象皮革表纹一样。凹陷模具不能采用一般的涂复方法处理，因此必须考虑模具的设计与构造。模具启模线采取压紧密封，所以，制品不需修边，形成的涂层完整。模具温度对涂层熟化速度的影响很大，为缩短周期，模具温度应高一些（约60℃）。几分钟之后，当涂层足够粘时，按上述方法浇注反应混合料。若时间过长，浇注样品可能产生缺陷，涂层发生迁移。反之，新刷的仍有一点粘性的涂层对泡沫产生牢固的粘接。黑涂层能作多种泡沫体系的底涂层，然而，新发展了对光稳定的着色涂层。该工艺使用的泡沫材料，绝对不能含有可以迁移的和使涂层褪色的材料。此后的加工步骤与前面介绍的相同。操作周期5~10分钟。

真空成型工艺中，泡沫垫的包覆与发泡生产一步完成^[89]。

与一般冷熟化工艺的主要区别是，在铸塑反应混合料之前，靠模具中形成的负压抽拉不渗透覆盖层。为与模具轮廓相吻合，织物必须至少可拉伸25%，最好是50%左右。模具不应太深，覆盖层必须形成皱纹。更重要的是发泡混合物不能渗出覆盖层，织物反面涂上涂覆层是最好的预防方法，常用的涂层有聚氨酯、乳胶或乙烯类涂层。深拉工艺采用的模具，通常用环氧树脂制造，应该严密、耐压。固定事先裁好的织物，用夹轮引导深拉。为了快速、平稳地将织物拉入模具，可在模具的最深处钻一些小孔，与低压容器相通。

在真空成型方法中，除了已介绍的冷熟化模塑操作外，还必须包括以下加工步骤：模盖和排气孔喷涂脱模剂之后，把剪好的覆盖材料铺在模具上并固定。如果材料未事先加热，铺放时应采用加热灯加热，以提高材料的柔软性。抽真空，将覆盖材料拉入模具。插入的金属丝、木制件或类似物可系在模盖上，成为整个座垫或室内装饰家具中的构件。以后的工序与一般冷熟化工艺中的操作相当。

并非所有冷熟化体系都完全适用于真空成型工艺。通常缺陷是泡沫材料不能充分粘附在覆盖层上，在覆盖层与泡沫体，或与未填充的部位之间产生气泡。深拉工艺要求工艺操作必须相当熟练。

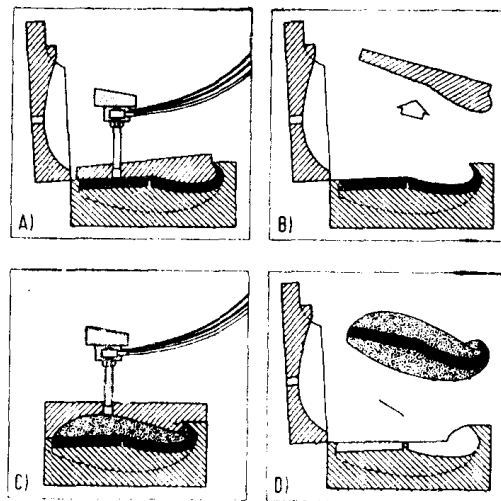


图 5-47 双硬度泡沫坐垫的生产

- A) 软质顶层的生产；B) 取下第一次模制盖；
C) 制造硬侧面和底座；D) 座垫脱模

5.3.2 模塑泡沫体的性能

除了形状本身之外,其他一系列质量准则都是表征软质泡沫制品特性的标准,其中最重要的是机械性能,特别是硬度和动态力学性能。耐久性也是重要的,这种性能既可以在长期使用之后获取,也能在模拟条件下作适当试验加以确定^[40]。另外,阻燃性也具有实际意义。

当然,泡沫制品的外形对其性能产生极其重要的影响,而模具形状的多变性又使人们能够根据意图去改变泡沫性能。重要的是,模具表面不仅能制成平坦的,而且还能制成弧形的和不规则形状的。这方面,为制造工业开辟了设计和制造模具的各种可能性。

表皮层对模塑泡沫制品的性能和应用也有重要影响。按需要,可以制成完全致密的表皮,也能制成较薄的、很软和透气的表皮,如对各种座垫那样的要求。甚至一层薄的表皮也具有耐磨和抗降解作用。

超注物料对泡沫体性能可能产生的影响与模具设计有密切关系。如前所述,这仅适用于冷熟化泡沫,而对热熟化泡沫并不适用。在热熟化泡沫的生产中,硬度与密度关系密切,取决于配方中的水含量,而在冷熟化工艺中,硬度和密度却或多或少可以通过模具超注物料而各自发生变化。影响冷熟化泡沫体机械性能的因素有三个:指数、配方中的水用量和密度,其影响如图5-48~5-51所示,绝对值取决于特定的泡沫体系。图5-48表明,在无模塑压力的

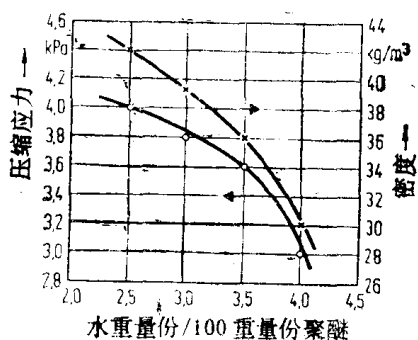


图 5-48 模具在无过注量时密度和压缩负荷形变与配方中水用量的关系(热模塑泡沫)

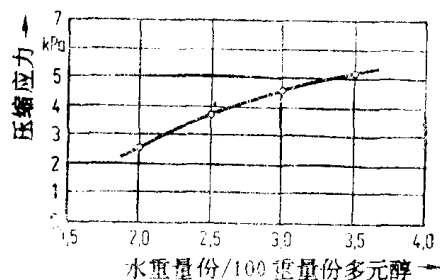


图 5-49 在一定密度下冷熟化泡沫体压缩负荷形变与配方中水用量的关系

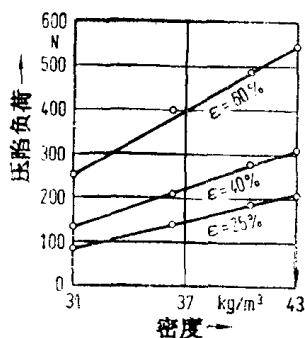


图 5-50 配方一定而模具超注时的密度与压缩负荷形变的关系

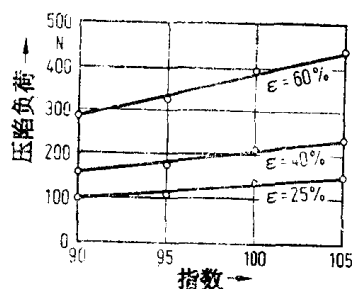


图 5-51 在密度一定时压缩负荷形变与指数的关系

发泡中,泡沫密度随着配方中水用量的增加而下降,而相应压缩负荷形变降低的比例略低一些。其原因是,由于水用量的增加而提高了聚合物中的脲含量。在泡沫密度一定时,较高脲含量对泡沫性能的影响,可从图5-49中得到评价。超注物料(同时提高模具压力)可使冷熟

化泡沫体的密度恒定不变。增加水的用量则能得到硬度较大的泡沫。模具超注不仅是通过较大的发泡活性，而且也是在水用量一定时通过铸塑较多的反应混合物来达到的。如图5-50所示，这种方法能使泡沫体的密度和硬度增加较大。最简单的办法是通过调节含活泼氢物质与异氰酸酯的重量比，也就是调节指数可以改变冷、热熟化泡沫体的硬度。图5-51示出了增加指数与提高泡沫体硬度的关系。泡沫体系的加工性能，通常允许指数在90~105之间变化。较大的指数变化，对生产的可靠性及泡沫体的性能不利。

冷、热熟化泡沫体在应用上的主要区别可用模塑体的准-静负荷形变曲线说明(图5-52) 这些曲线的滞后特性不同。承载和卸载曲线所包围的面积是形变周期能量损失的量度，热熟化泡沫体的滞后作用高于冷熟化泡沫体的，而这种区别在动态负荷下可能更为显著。在形变较低时两种泡沫的IFD性能也有区别，一开始，热模塑泡沫体的负荷值急剧提高，然后到达一个平坦区。而冷熟化泡沫体的行为接近金属弹簧，开初硬度的增加与平坦区之间的界限就很不明显，因此，冷熟化泡沫有类似乳胶的一面。这种性能使得在英语中产生了HR（高回弹）泡沫体的名称。负荷形变（IFD）曲线也受模塑制品表面构造和施荷体形状的影响。拱形面的成穴作用与比较平的表面成穴作用相比，负荷形变最初是比较平坦的。图5-55示出了受压座垫压力的分布情况。压力分布情况对座垫即模塑泡沫垫的乘坐舒适性有着非常重要的关系。为使垫子具有较高的承载能力，且初感柔软，可用不规则的球粒材料或结构类似的材料来改变泡沫表面，使初期负荷形变曲线倾斜度比较平坦。这种倾斜度可用球粒大小来调整，而且类似球粒结构的材料在泡沫垫覆盖层下面提供了一个通气渠道。这种结构对泡沫垫表面的微气候变化可能产生很好的影响。这种影响不可能靠单个孔穴和泡孔来达到（见5.3.3）。

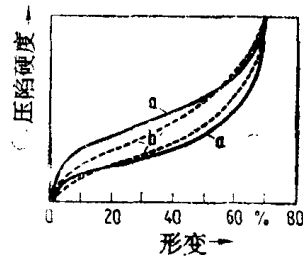


图 5-52 热模塑泡沫体 (a) 和冷熟化泡沫体的准-静负荷形变

在家具模塑泡沫体领域中，只有将准-静态硬度作为一个设计准则时才值得考虑。在汽车装配中，了解泡沫座垫在行驶条件下，即动态负荷下的整体行为是最重要的。由于对汽车重量的减轻和汽车净载重实际不变的要求，座垫必须在较大程度上起到类似弹簧的作用，以便保持乘坐舒适性。座垫应尽可能减振缓冲，其振动性能是用相当复杂的专门试验方法检测的。该方法在第九章中详细介绍^[40]。

在此方法中，主要测出放大系数V和共振频率 f_r 。垫子形状、ILD、厚度、透气性和泡沫滞后都会影响这些性能。共振频率随着硬度增加及厚度下降而提高，其值(f_r)应小于5Hz。泡沫体弹性和透气率愈小，共振放大系数愈低。很明显，测定值受总体形状和满足各种要求的配方体系的影响。MDI为基的冷、热熟化泡沫座垫的放大系数约为3，该值非常有利于使用，而大多数冷熟化泡沫体在5~7之间。大多数金属弹簧座垫的放大系数都比较高。

在5.3.3中，将讨论汽车和家具工业中有哪些结构是由于控制泡沫座垫的硬度和振动性能所要求的。

在评定泡沫硬度时，成穴负荷变形与压缩负荷变形是有区别的（见第九章）。很显然，测试结果取决于大气湿度、温度和泡沫的老化。试验考虑了泡沫体各种材料在不同负荷下的软化行为。

泡沫体几乎不受实际使用低温范围的影响。泡沫柔软性随着温度的下降略有降低，但硬

度提高也不大。为进一步表征软泡特性，还测定了它的抗张强度、伸长率和撕裂强度。软垫泡沫材料的典型重要参数列于表5-14。比较冷、热熟化泡沫表明，热模塑泡沫体在硬度/密

表 5-14 模塑泡沫的性能比较

	密 度 (DIN 53420) (kg/m ³)	压缩负荷形变 (DIN 53577, B法, 压缩40%) (kPa)	抗张强度 (DIN 53571) (kPa)	伸 长 率 (DIN 53571) (%)	压缩永久变形 (DIN 53572, 70℃, 压缩50%) (%)
热熟化泡沫 I	33	4.0	90	190	4
热熟化泡沫 II	33	4.7	112	190	5
热熟化泡沫 III	36	5.3	135	170	3
冷熟化泡沫 I	38	3.3	110	125	4
冷熟化泡沫 II	37	4.0	150	150	6
冷熟化泡沫 III	44	5.6	152	150	5

热熟化泡沫 I、II、III：见5.3.1中软质模塑泡沫体的生产；

冷熟化泡沫 I：Bayfit3795/Desmodur MF10，指数100；

冷熟化泡沫 II：Bayfit VP PU3172/Desmodur VT06，指数100；

冷熟化泡沫 III：Bayfit VP PU 3154/Desmodur VP PU 3133，指数100。

度关系和伸长率方面优于冷熟化泡沫体，而两者在抗张强度和压缩永久变形上没有明显区别。各种泡沫体系在指数、密度和辅助发泡剂上都具有各自的加工范围，通过选择最佳配方可以获得所需的突出性能。某些泡沫体系的密度可大大低于30kg/m³，超软泡沫所用的指数大约为90。制备汽车头枕的泡沫体系很硬，密度大约为50kg/m³，压缩负荷变形大于10Pa。垫圈类专用制品的密度大约为300kg/m³，抗张强度大于500kPa，伸长率不应低于150%。

过分提高软泡的一种机械性能，往往要牺牲另一种性能，如硬度与抗张强度之间、伸长率与压缩永久变形之间的相互关系。

软泡必须根据使用情况满足各种耐久性的要求，如汽车座垫应承受高的静态负荷和连续动态负荷，以及温度与湿度的剧烈变化。家具所用的泡沫，虽然不经常承受动态应力，但必须长期耐磨。工业制品要求完全不同的性能，如垫圈在长期压缩或拉伸情况下，在不均匀的高温或低温的极端条件下，泡沫外形决不能产生永久变形。

为了简化接近实用条件下的冗长试验，现已开发了部分实验室方法，用短期耐久试验（见9.2）来估计长期的使用性能。长期使用的模拟性能试验，可靠性是有限的。为此，可用蒸汽高压锅试验加以验证。该试验表明，两种不同类型的泡沫硬度的不同变化，取决于它的暴露时间，与实际应用时的完全一致（图5-53）。压缩永久变形是鉴定耐久性更有意义的性能指标。对大多数模塑泡沫制品而言，永久变形不能大于10%，一般的是2~8%。软质模塑泡沫体在70℃以上压缩永久变形急剧增加（图5-54），实际数值取决于泡沫材料的种类。通过化学交联，可显著改进热稳定性，但机械性能下降。经各种条件老化之后，测定压缩永久变形是上述试验的延续。现已规定一周期或一周期以上的湿老化（120℃，5小时，湿度99%）、热老化（140℃，7天，热空气）或耐久性试验（250,000次，3Hz，50~90%形变）（见第九章）。可以预计，高温老化会使永久变形增加到10%以上，一般为10~20%。对于特殊应用制品，老化性能具有不同的含意。

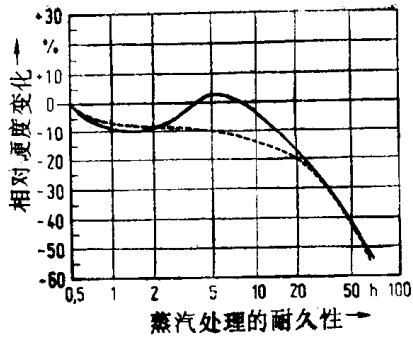


图 5-53 两种不同冷熟化泡沫体的硬度变化与高压锅老化耐久性之关系 (120℃, 相对湿度100%)

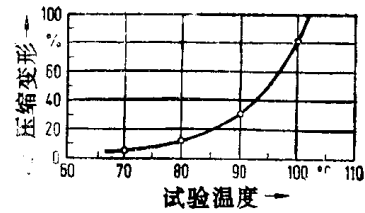


图 5-54 压缩变形与试验温度的关系

与压缩永久变形方法类似的老化方法，也适用于抗张强度和伸长率。制作软垫的泡沫，最低伸长率大约为100~150%，而整皮泡沫衬垫的最低伸长率较高一些。很显然，起始硬度根据最终用途而定。汽车标准允许CFD(压缩负荷形变)在干热老化之后的变化约为±20%，在湿热老化之后(包括蒸汽高压锅试验)的变化为±30%或经较长周期的湿老化之后硬度损失不能大于50%。这些数据比气候影响下的硬度变化更能说明泡沫的水解稳定性。

更能预测受动态负荷作用的垫材的耐用性能试验，是根据材料规范TL-VW567法进行的恒定负荷的连续重击试验。该试验来源于DIN53574标准，可在一般或热带气候条件下进行。IFD和样品厚度实质上是在动态疲劳试验前后测定的。提出这个试验，是要模拟座垫的预期负荷能力。负荷能力、厚度、密度、或连续使用时动态负荷能力等太低的座垫，其动态永久变形会超过规定值。动态永久变形是样品承载前厚度的变化和负荷下压缩作用的综合指标。这个试验对轻质泡沫塑料具有一定缺陷，因在大多数情况下，它们的密度下限太低。作为较薄的模塑制件，应选择密度稍高一些的泡沫体系。使用最佳配方时，冷、热熟化泡沫体的密度大致相等。

软泡在静负荷下的行为是全泡沫家具或垫材比较重要的指标。在正常的和热带气候环境中进行长期静荷压陷，可以测得这种性能。通过这种试验测得的泡沫体硬度和厚度的变化可为人们提供有关全泡沫垫适用性方面的资料。

模塑软泡耐久性试验的意义是一个问题。如果把不同泡沫体系的压缩永久变形与动态疲劳和静荷压陷试验作对比，这个问题就更加突出。根据这个试验方法，可把许多已知泡沫按质量分成若干品级。然而，劣质泡沫均是采用上述各种试验方法鉴别出来的。

对泡沫软垫的使用要求不仅有负荷能力，而且表面也会受到摩擦应力的作用，即使是包有覆盖层的软垫。模塑的表皮具有防止磨损和防止表面光降解作用。这对作为衬垫的整皮泡沫塑料尤其重要，因为它的表皮往往直接暴露在大气之中。另外也可能要求耐臭氧、耐油和燃料等。聚氨酯整皮泡沫塑料在这方面也呈现了较好的前景。

软泡的燃烧特性显然与密度有关。模塑软泡基本上是有有机材料，能燃烧，但在可用的密度范围内，HR与热熟化泡沫之间有差别，这主要是因为二者在熔融时具有不同的熔融行为。HR泡沫与热熟化泡沫不同，在未添加阻燃剂的情况下，它一般能通过MVSS302水平燃烧试验，该试验对汽车应用是重要的。如果要通过比较严格的试验条件，如ASTM-1692水平燃烧试验或垂直燃烧试验(类似于加利福尼亚州燃烧试验公报117, 家具部分)和FAR-试验25953, B法(飞机部分)，那么HR泡沫也需要改进燃烧性。

为使模塑软泡具有一定的阻燃作用，通常在原料中加入3~10%（重）的阻燃剂，最好用含卤磷酸酯，对物性没有明显损害。对模塑制品，也可采用前面介绍过的方法，即对切割块状泡沫体的表面进行改性，从而获得防火效果（见5.1），并且，阻燃材料还能作为泡沫与覆盖层之间的中间层。只有在考虑整个装饰单元的情况下才能对燃烧时的真实危险性进行评价。

5.3.3 模塑软泡的应用

在模塑泡沫体的生产中，制品可以通过选择原料、改变配方及工艺而获得各种性能。其密度、硬度、弹性及阻尼性能都能调节，以满足各种应用的要求。由模塑软泡制成的软座垫，保持软泡的回弹性，并能承受重负荷。采用一步法，几乎能制得任一形状的软垫，也可在发泡工序中采用嵌入件。

主要应用部门是汽车和航空工业，装饰家具和工艺品。直到目前，热熟化模塑泡沫体的应用仍局限于汽车领域。今天，车辆和飞机都装有由模塑软泡制成的全泡沫座垫、座上的软垫、靠背和头枕、预成型地毯的泡沫底衬、摩托车用泡沫座垫。聚氨酯整皮泡沫用作汽车车身和车窗之间的密封件。在发动机的空气过滤器中装有过滤用的唇口泡沫密封件。汽车车身或发动机部件应加上一层泡沫，以降低噪音和减振。

由于人体与汽车一起跳动，或基于安全考虑，对汽车座垫提出了特殊要求。因为模塑软泡的性能，尤其是形状及弹性可以不断改变。所以，它成为生产汽车座垫很有价值的材料。座垫的缓冲性能取决于泡沫配方，并受模塑件整体形状的影响。

座位在任何情况下都必须为乘客提供足够的活动空间^[43]、水平和垂直方向产生的加速作用必须均衡、而且座位设计必须与人体构造一致、座垫表面的压力分布应调节到人体对压力有所感觉。采用合理的分布曲线，能使汽车座垫效果达到最佳化^[44]（见图5-55）。

通过泡沫表面层的设计，可以改进座垫乘坐压力分布。虽然座垫材料本身各处的硬度相同，但能根据它的面积、厚度和形状把座垫各部的IFD性能调到需要程度。这种经过改进的表面层（图5-56），有利于覆盖层下面透湿和传导热量。使用具有两种不同硬度的全泡沫座垫时，乘用更加舒适。若在直接乘坐的部位上使用较软的泡沫，则坐感舒适。座底和两侧使用较硬的泡沫，可为各种行驶条件提供可靠的支撑。在行驶弯路条件下，装饰件的全泡沫座垫具有很高的侧向支撑力。为了进一步提高性能，可在需要部位就地发泡，制得半硬质泡沫嵌件（即铸塑泡沫），或用发泡的方法粘附于较硬的翼子板上。双硬度泡沫一步成型技术是

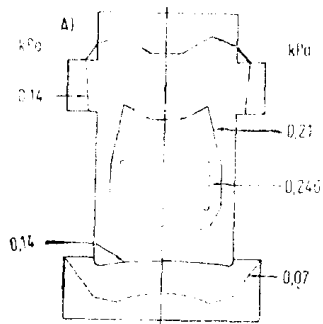


图 5-55 汽车座垫和靠垫的最佳压力分布
(A)靠垫；(B)座垫

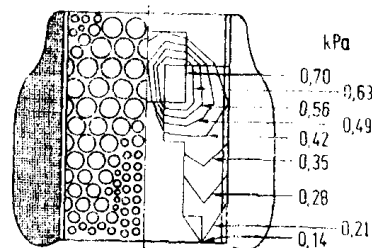


图 5-56 座垫的表面构造。将构造调节到实际乘坐时的压力分布

比较容易掌握的技术，它是将二种不同质量的泡沫用一次铸塑的方法复合在一起。工艺是比较容易的〔45〕。

振动阻尼的型式是很有意义的，可用模拟装置，最好用整个汽车（图5-57）按各种试验方法测定。道路上发生近乎有规的振动，从汽车的弹簧系统不断地传到座位支架上，座位上的弹簧系统再把这种冲击传递给乘客（或试验用模拟人）。人体因受刺激而发生振动，能强烈地感觉到与他共振频率范围一致的那些频率，因此可以测定模拟人的各个部位，如腹部或头部的运动或它们的加速度。其目的是在整个频率及小的共振振幅范围内，尽可能多地吸收振动。现已知道，人体各部位的主要共振频率在2~7Hz和20Hz左右。这就是为什么试图缓冲由人体和座位组成的跳跃系统的振动，以避免振动强化或迅速减小振动的原由。

汽车的跳动行为主要随弹簧和冲击吸收装置的综合作用、轮胎及整个质量分布状态而变化。如果要求用座垫来减小振动和冲击，必须根据汽车构造调节座垫的回弹性，因此没有一种通用座垫能理想地解决每部汽车的振动或冲击。无论使用热熟化泡沫，还是HR泡沫，其问题在于必须对每种应用情况分别加以说明。通常，小型客车的弹簧系统较硬，因所需的负荷能力比客车全装备时的重量高，因此在这种客车中靠座垫来阻尼冲击和振动就具有更大的意义。

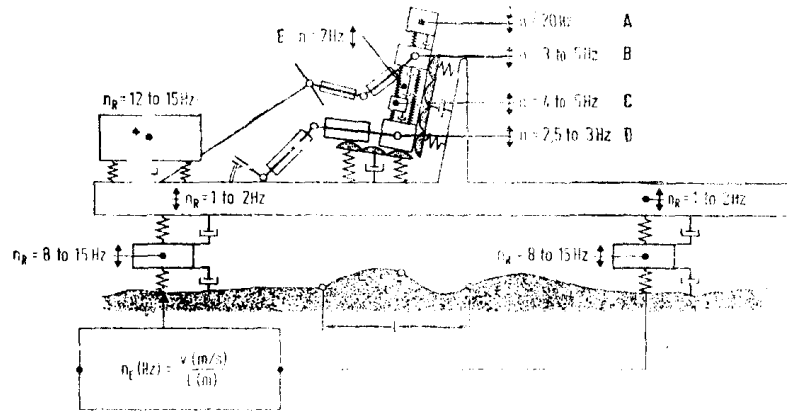


图 5-57 每台Audi-NSU汽车-座垫-人体整个系统
振动模拟模型 (Audi-NSU, 技术开发部)

n_R —激振频率； n_R —各种汽车配件的频率； n —驾驶员身体各部位的频率；
A—头部；B—肩膀；C—腹部；D—臀部；E—胸部

由于在任何情况下都必须避免振动的强化，所以，座垫的缓冲能力是比较重要的。对使用弹簧和胶椅的座垫结构同外壳为金属的全泡沫座垫结构进行了比较，以说明汽车通过路边镶边石时，聚氨酯模塑泡沫的缓冲性（见5.3.2和图5-58）。另外也使用由弹簧和泡沫组成的复合结构，这种构造通常是把热熟化泡沫放在弹簧底架的上面。有时厚泡沫座垫可用弹簧构件，如用Nosag或Pullmaflex®支撑，或者用尼龙织物支撑。后者是用一种硫化到尼龙织物上的海绵橡胶带固定到金属框架上的。

如果把上述各点作为汽车舒适座垫的标准时，那么，以下优点促进了全泡沫座垫的使用：能经济、方便地制得任一形状的部件，可通过配方调节弹力强度和阻尼性能；乘坐压力

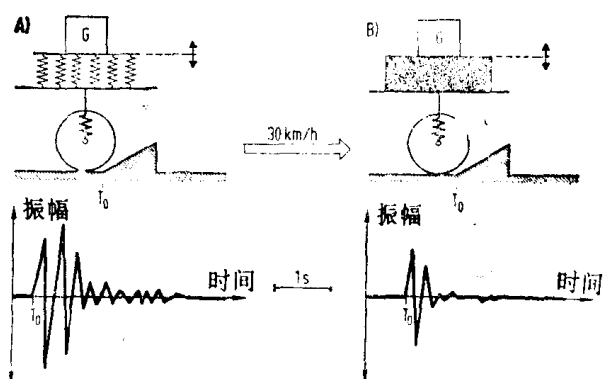


图 5-58 穿过路边镶边时在汽车底盘和座垫表面之间的相对振幅。钢质弹簧 (A) 和全泡沫座垫 (B) 的比较

的分布更加合理，乘坐舒适，无疲劳感。

阻尼头枕是车辆中的另一种重要部件，可用具有优良性能的模塑软泡制造，头枕既可单独制造，又可和靠背一起制成整体制件。模塑泡沫可以满足汽车工业对各种硬度的要求。较小的模具及很短的模具停留时间也是很实用的。

车头灯和车尾灯的密封衬垫是整皮聚氨酯泡沫，其耐候性能和反复挠曲性能良好。采用高度自动化生产线，可大量制造由HR泡沫粘接起来的密封垫，车辆的空气过滤器则是其应用的一个实例。

直接粘上冷熟化泡沫底衬的预成型地毯能减小汽车的噪音，也能改善舒适性。直接在地毯背面发泡工艺好于生产隔音材料的一般方法。汽车中产生噪音装置，如传动装置和发动机的密封，可能在不久的将来就会成为模塑软泡的重要应用领域。

除了汽车应用外，装饰家具也是模塑软泡很重要的应用领域，但目前模塑泡沫床垫的生产量还很少。

就物理性能、模具几何形状及能够使用的嵌件而言，HR泡沫的加工范围宽，为家具设计者提供了各种各样的设计可靠性。使用密度足够高的优质泡沫体时，可以保证日常使用的寿命。一般，HR泡沫用作优质座垫。

装饰家具使用的材料，硬度范围很宽（压缩40%，DIN53577）。软质和超软质泡沫用于衬垫，在压缩形变负荷为1~2.2kPa的垫子中作为填充材料，而厚泡沫座垫的压缩形变负荷要求为1.5~4.5kPa。当一种刚性支撑件与较薄的顶垫组合时，应采用硬度更大（4~6kPa）的泡沫。在较软的支撑件（弹簧）上则常常使用很软的枕形弹性垫。扶手的硬度则有很大不同（2~6kPa），其值决定于在支撑件上面是使用一层薄的泡沫作为具有嵌件的垫子，还是使用可互换的泡沫垫。如果泡沫具有一种结构功能，那么最好用木材、金属、浇结泡沫、半硬泡、织物或玻璃纤维增强聚合物制成的嵌件进行现场发泡。

为了利用上述泡沫硬度上的优点，家具工业提出了由较小元件组成的结构件。目前一步法制造的全泡沫家具因用量很少而受到了限制。如果模塑件包覆覆盖层有困难，可以采用真空成型方法，该技术允许在发泡时使用支撑元件，如木制底板。办公室中的扶手椅，也可采用真空形成工艺制造。

5.4 半硬质聚氨酯模塑泡沫体

除了软质聚氨酯模塑泡沫体外，还有另外一种性能范围完全不同的模塑泡沫体，使用已很普通，尤其在汽车工业中，这就是半硬质模塑泡沫体。它与软泡相似，开孔率在90%以上，而两者的主要区别是半硬质泡沫体具有较高的压缩强度，变形后，这种较硬的泡沫结构形状的复原速度缓慢得多。这种情况可用它们之间的压缩永久变形之差别加以定量说明。在相同条件下试验，软泡压缩永久变形为4~8%，而半硬泡则为15~30%。半硬泡的减振性能优良，非常适合用来生产汽车工业中的头枕、吸震垫等。这种防护垫对当代汽车内部的安全起到了极其重要的作用。

5.4.1 生产

5.4.1.1 原料和生产方法

直到六十年代末，美国一直是采用预聚体法制造半硬质模塑泡沫体的主要国家^[46]（见

第二章)，而欧洲在六十年代初就采用了一步法^[47]。

在预聚体生产方法中，首先制备具有游离NCO基的预聚体，游离NCO基含量为5~10%。大多数预聚体是以TDI为基础的，多元醇组分一般使用以胺或二元醇为起始剂的，分子量在600~4000的环氧丙烷聚醚，同时也使用分子量为1100~2200的聚酯。在第二步中，预聚体与水、催化剂和乳化剂等混合物相反应或发泡^[48]。这类预聚体批生产能力达2吨。因预聚体的储存稳定性差，粘度会逐渐增加，所以必须在一周内使用。基于健康考虑，在使用TDI生产预聚体时，必须采取一切必要的安全防护措施（见3.5和第十四章）。物料粘度大（3000~20000mPa·s）和不利于发泡的副反应比例大（100:7~15），是该工艺的很大缺陷。另外，这种材料只能用在低压发泡机上，如果注射模塑周期不能保持在该体系的乳白时间内，在清洗混合头时就不可避免地损失材料。然而预聚体体系的一个突出优点是流动性好，可生产大面积、薄壁制品，如无预涂层的泡沫地毯，现在仍使用预聚体法生产。

然而一步法生产工艺还是比较重要的，其主要原因是可使用比较安全的多异氰酸酯，如二苯基甲烷二异氰酸酯和采用具有端伯羟基的高分子量活性聚醚^[49]。在一步法工艺中，首先将大约100重量份多元醇或分子量从3000~6000的多元醇混合物、5~20份扩链剂或“交联剂”、1~3份水、0.1~1份催化剂及乳化剂或稳定剂等原料充分混合成稳定的混合物。然后把这种多元醇组分与适量的聚MDI一起发泡。这种使两组分发泡的工艺，即多元醇混合物与异氰酸酯进行一步反应，也就是通常所称的“一步法”工艺。

通过选择原料（如多元醇）和扩链剂，改变用水量及异氰酸酯指数，可制得具有广泛物理性能的产品^[52,53]。

对于特殊用品，可采用不含水的沫状发泡工艺生产半硬质泡沫体，在反应混合物中加入二氯二氟甲烷（氟里昂R12），使之发泡。因为这种反应产物乳化均匀，所以把这种泡沫称为沫状泡沫。

这种方法与一步法体系一样，使用多元醇混合物，一般由分子量3000左右的长链聚醚与以胺为起始剂的羟值为450~500的低聚物扩链剂所组成。在此情况下，一般用有机锡化合物作催化剂。

发泡程序如下：

首先把R12（沸点约-30℃）加到压力为 12×10^5 Pa左右的压力容器中（用高压泵增压）。已盛入多元醇混合物的容器，作为预混工序。然后将多元醇和R12的混合物与异氰酸酯在高压发泡机的高压混合头中混合^[54]。

当混合物料从混合头的卸料管中流出混合室时，随着氟里昂的汽化而膨胀，产生了像奶油一样的均匀体（见5.4.3.2）。

5.4.1.2 加工工艺

护面层制造 为了装饰和实用，半硬质聚氨酯泡沫制品的表面，一般都要用各种材料作护面层。这种面层可用以下三种方法中的任何一种制造，并能提供各种各样的颜色。

旋转铸塑法 该工艺采用有盖子的金属模具。模具内含有2mm厚的镀有铜-镍合金的壳体，壳体上有成品要求设计的装饰图案。首先将一定量的液体PVC塑料溶胶注入模具中，PVC溶胶含约55%的PVC，35%的增塑剂、其余10%的添加剂和颜料糊（1.5~2Pa·s，熟化24小时），模具用热空气加热到350℃左右。然后旋转模具。PVC溶胶则涂在金属模具的内壁上，加热促进涂层在5~9分钟内凝胶，形成2mm厚连续的PVC表皮。把模具放在水槽中冷却15秒钟，冷到50℃左右脱模，得到PVC表皮。

现在仍用这种方法生产扶手，尤其是在美国，而且大多数都具有颜色。现代装置中，能够根据制品的大小，用离心铸塑机同时生产25种表皮。该工艺的主要缺点是需要切掉制品背面的粘附物，废料达5~40%。

涂凝模塑法 该工艺不同于旋转铸塑法，首先是将金属模具用PVC塑料溶胶填满，然后加热模具，使塑料溶胶预凝，倒出过剩溶胶，并在280~350℃下完全凝胶。其优点是：表皮厚度非常均匀，约1mm；与旋转工艺相比，因无“后壁”形成而节省了原料。缺点是必须使部分凝胶的PVC塑胶稀释到控制粘度，而且变色时塑胶失效。

生产表面积大的制品，如仪表板、内门板、护膝垫、支架及柱形物等，直至今天几乎还是只采用真空成型外覆盖层的方法。用红外灯把0.8~1mm厚的ABS或PVC塑料板加热到170~180℃，放在能抽真空的环氧树脂或铝制模具中进行真空成型。根据模塑件外形、构造上的复杂程度及模塑件数量，可采用全自动化工艺或手工操作。护面塑料皮层的装饰面总是具有纹理效应，而且色泽可任意选择。另一个最大优点是塑料板能预先制备，并一直能储存到生产需要时使用。最大的缺点是溢料过多，必须清理，废料高达50%。这取决于所用的塑料板的种类，但这种废料可部分回收，重新造粒制成新的板材再用。

反填充 一般，首先在旋转浇注的PVC护面皮层(如作扶手)的外边涂上脱模剂，以防止粘上可能溢流到它外面的泡沫，然后把所需用的塑料或金属嵌件放入PVC护面皮层内，并用双头螺栓使之固定在模具的下半部分，合模，并通过模具顶上的加料孔进行铸塑。预聚体体系一般采用低压发泡机，而一步法体系则使用高压发泡机(见第4章)。在使用连续传送模具装置时，两次注射的间隔时间应等于或小于6秒钟，以便保证在混合物的乳白时间内进行注射。如果这样，低压发泡机的混合室就只须在一系列注模之后进行清洗。现代的高压发泡机都具有自动清洗混合头。在这些工艺中，典型的模具停留时间为4~6分钟。

真空成型护面皮层 如前所述，这种工艺用于大面积和大体积制品的模塑。生产这种制品时，把护面皮层放在模具内，金属、木质纤维板或热塑性塑料支撑嵌件不是固定在模盖上就是固定在模具的下半部分。根据制品的几何形状和物料流道，无论开模发泡还是合模发泡，几乎都使用高压发泡机(有时用两个混合头)。开模铸塑时，混合头能用自动装置(或机器人)控制，注模时间决不能超过反应体系乳白时间的2/3。这就有足够时间使模盖在反应物未

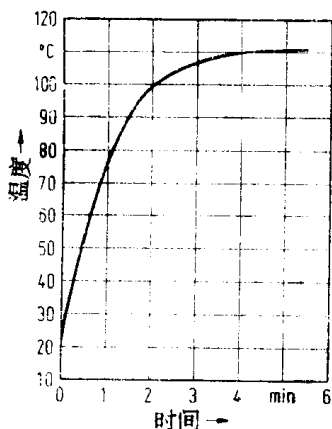


图 5-59 200×200×40mm³模制聚氨酯半硬泡的典型温度特性曲线

明显发泡之前完全闭锁，另外也能使物料在模塑时间内流到模具的各弯曲处，形成无缺陷的制品。在物料已经开始发泡的模具中，决不能再加入反应混合物。为了在半硬质模塑泡沫体中形成不规则的开孔结构，经常在混合室中通入成核空气。

发泡参数 多元醇混合物与聚MDI的反应是剧烈的放热反应。在大多数情况下，反应放出的热量足以使半硬质泡沫熟化，不需对模具另外供热。图5-59示出含2.2重量份水配方的温度特性曲线。

当反应混合物达到最高温度时，模具内压很高。如果此时脱模，可能在泡沫与ABS或PVC护面皮层的表面之间形成大气泡，使护面皮层与泡沫体分开，产生无法补救的孔穴。因此制件应在这危险期的前后脱模，或采取必须

的预防措施，如用回转爪抓住模盖，提升几毫米，排除内压。

模具内压 模具的内压，是发泡时水与异氰酸酯反应放出的 CO_2 所致。影响内压的因素有：模塑件的横截面、模塑密度与自由发泡密度之比（即超注料程度）及配方中的水用量。正如图5-60所示，配方中水的用量为2.2重量份时，模内压力为 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，自由发泡密度为 65 kg/m^3 ，如果该配方的模塑密度为 160 kg/m^3 时，内压为 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。在一定的配方中，当水用量从2.0增加到3.0重量份及模塑密度为 150 kg/m^3 时，膨胀压力从1.2增加到 $1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ （见图5-61）〔55〕。

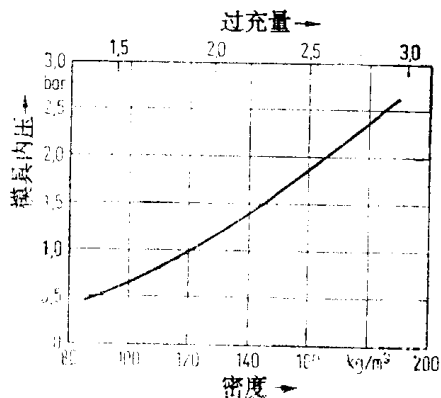


图 5-60 模具内压与过注料程度的关系

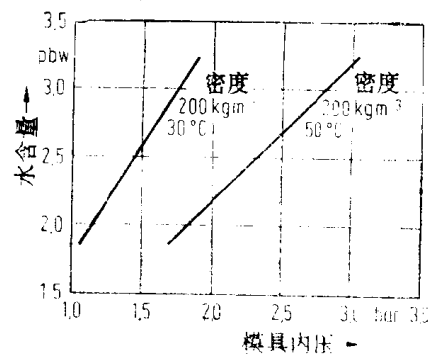


图 5-61 模具内压与水用量的关系

脱模时间 脱模时间原则上取决于发泡体系，然而其它因素，如模塑制品的大小及几何形状，发泡反应所达到的温度和模具温度也有一定影响。如果在进行适当熟化之前，生产线上的装置能够准确输送和存放泡沫制品，脱模时间则可能很短，约2.5分钟。如果在同一条生产线上加工不同制品的混合物，脱模时间要5~8分钟。泡沫脱模约48小时后，硬度才能完全达到要求。

生产设备

模具 尽管发泡压力较低，仅有 $1 \sim 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，但生产大面积制品的模具，必须能承受很大的作用力，因此需用铝制和钢制模具。只有这样，模具才能密闭，防止溢料。使用的各种锁模装置有：机械操纵螺栓、锁钳或锁钩、液压或气动控制偏心锁模装置。为了配合外锁模机构，利用了一个充气到 $2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 左右的气垫，这种气垫对模具密封具有特殊作用。各种形状的模具都可用浇注环氧树脂制造。使模具保持在 $25 \sim 35^\circ \text{C}$ 的方法是非常重要的，一般最好用加热套或流体来调节模温。采用流体时，水完全能够作为加热和冷却介质。当然，这对固定模具是没有什么问题的，然而在输送器上运行的模具最好用加热烘道调温。现在，大多数模具都用加热流体系统来调节温度，以便控制每个模具的温度。

装置 在此，要讨论输送泡沫模具的各种运输系统并介绍一条生产线。最简单的情况下，模具装在小车上，小车借助牵引链条，围绕着混合头沿椭圆形路线移动。合模、锁模和开模全靠手工操作。这种装置通常用于小型发泡工艺中，但目前从机械工业中可买到全自动装置，该装置的运行可以是连续的，也可以是间歇的（“停开”原则）。在连续运行中，混合室一般随模具运行，需要时向已合模的模具内注料。在间歇方法中，应使用椭圆形或圆盘式的运输系统。在所有的情况下，模具都装在自动运载车上。运载系统通过滚轮或轨道上的牵引链条进行移动，也可悬吊在两平行链条之间。采用平行链条时，能够传送重达1吨的模具

且无振动。用倾斜导轨或气、液压缸，可进行开模和合模。

最流行的一种模具传送系统是圆盘输送装置（见第四章）。在这种装置中，空气和液压流体、调温介质和电器都位于圆盘中心。在模具很重或很大时，或小批量生产时，比较谨慎的办法是把模具固定在夹具装置上，让混合头移动。这有利于温度控制、开模和合模。

5.4.2 性能

5.4.2.1 机械性能

在表5-15~5-17中，列举了半硬质模塑泡沫体的典型物理性能。自由发泡体和模塑泡沫样品是用 $200 \times 200 \times 40 \text{mm}^3$ 的调温模具于发泡机上制造的。所有样品测试前都放置48小时（见第九章）。

表中所列的所有性能，只是介绍那些在实际应用中能建立半硬质泡沫体有关标准的典型指标。然而，在某些情况下，特殊的技术规范可能还要求作老化试验，如热老化或湿老化试验。

一步法典型模塑发泡体系，在湿、热老化情况下机械性能变化的典型数据列于表5-17。

表 5-15 预聚体体系的典型机械性能

	单 位	自由发泡体	模塑泡沫体
密度 (DIN 53420)	kg/m^3	40 ± 5	120 ± 10
抗张强度 (DIN 53571)	kPa	9 ± 2	40 ± 5
伸长率 (DIN 53571)	%	110 ± 20	80 ± 10
40%压缩形变负荷 (DIN 53577)	kPa	9 ± 1	60 ± 10
压缩永久变形 (压缩50%, 70°C, 22小时) (DIN 53572)	%	8~10	8~10

表 5-16 一步法体系的典型机械性能

	单 位	自由发泡体	模塑泡沫体
密度 (DIN 53420)	kg/m^3	60 ± 5	150 ± 10
抗张强度 (DIN 53571)	kPa	150 ± 20	350 ± 50
伸长率 (DIN 53571)	%	55 ± 5	50 ± 10
40%压缩形变负荷 (DIN 53577)	kPa	16 ± 2	95 ± 15
压缩永久变形 (压缩50%, 70°C, 22小时) (DIN 53572)	%	25~30	10~30

5.4.2.2 减振性能

当半硬泡承受冲击负荷时，能以两种方式吸收和消散能量：空气阻尼（变形时泡孔截留空气的逸出和再进入）和机械阻尼（泡孔结构发生变形）。

半硬泡的减振性能与理想冲击吸收材料非常接近。应力-应变图的滞后面积（图5-62）清楚地说明了它的阻尼效应。

表 5-17 表5-16中一步法体系的老化性能

1. 热老化后数值	
(90℃×24小时)	
模具200×200×40mm ³ , 密度160kg/m ³	
a) 抗张强度 (DIN 53571)	350kPa; 老化前 320kPa; 老化后 -8%; 变化
b) 伸长率 (DIN 53571)	50%; 老化前 50%; 老化后 ±0%; 变化
c) CLD (DIN 53577)	95kPa; 老化前
压缩40%	101kPa; 老化后 +6%; 变化
d) 压缩永久变形 (DIN 53572)	30%; 老化前
压缩50%	24%; 老化后 较好; 变化
2. 湿热老化后的数值	
(90℃×300小时, 相对湿度99%)	
a) 抗张强度 (DIN 53571)	350kPa; 老化前 290kPa; 老化后 -16%; 变化
b) 伸长率 (DIN 53571)	50%; 老化前 50%; 老化后 ±0%; 变化
c) CLD (DIN 53577)	95kPa; 老化前
压缩40%	75kPa; 老化后 -17%; 变化
d) 压缩永久变形 (DIN 53572)	30%; 老化前
压缩50%	28%; 老化后 较好; 变化

如图所示, 一旦发生冲击, 作用于物体上的力开始迅速增大, 泡沫发生轻微形变。这段曲线之后出现的是平直曲线, 由此可见, 即使在吸收冲击能而形变不断增大的情况下, 作用于物体上的力的增加也不明显。大约形变60%之后, 平直曲线后面便是作用力增大的曲线, 从这段起, 由于不断发生形变, 泡沫结构几乎被压缩成实体。

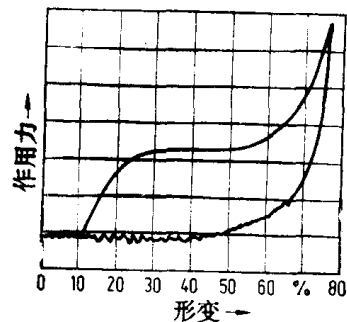


图 5-62 应力-应变图

5.4.3 应用

如前所述, 半硬泡至今几乎只用于汽车工业。

5.4.3.1 防护垫

聚氨酯半硬泡的优良减振性能,使它成为汽车中保证人身安全的一种重要构件。防振垫是对它比较普遍的称呼,即缓冲仪表板是当汽车受到外来物体撞击时,用来保护乘客的^[56]。缓冲板中泡沫材料的优良减振性能,则用于吸收乘客碰到仪表板时所产生的能量。通过吸收并分散能量,泡沫体就能防止乘客受到严重伤害。

这种防护作用取决于防振板中泡沫材料的优良减振性能。这种性能不仅分散而且还吸收其大部分能量,从而不会使它再转变成动能。

由聚氨酯半硬泡制造缓冲仪表板,至今已有约25年的历史,目前已能提供各种各样的制品。客车中缓冲仪表板的构造方法,是在模塑ABS薄面层的后面填装聚氨酯半硬泡。模塑ABS护面皮层的目的是:装饰外观,能适应通常放在防振板内的各种仪表盘。在这种装饰件中,简单而有吸引力的实用仪表板既舒适又漂亮。此外在生产制造上还有许多特点,例如,聚氨酯仪表板的几何形状和构造特别复杂并适用于许多的不同仪表,因为聚氨酯与ABS护面皮层的复合构件具有多种功能。

使用相同原理,制造支架、柱形填料、膝形垫和具有扶手的内门板。目前,汽车中大多数扶手是由聚氨酯半硬泡和PVC护面皮层制造的。

聚氨酯半硬泡的应用领域已扩大到小客车之外。现在,这种泡沫制品已能用于重型卡车和公共汽车,以提高安全性和公共汽车,以提高安全性和舒适性。

5.4.3.2 空隙发泡密封材料

在汽车最后组装工序中,经常用聚氨酯半硬泡密封汽车中的空隙,以有效地利用其热性能、减振和减小噪音等方面的优点。轮胎、挡泥板等发泡时所产生的异型面和空隙都能用半硬质聚氨酯进行“沫状发泡”密封。乳状稠度的物料降低了沿垂直壁面所造成的损失,并使空隙内的密封性达到最佳程度。

5.4.3.3 吸能泡沫塑料

控制能量的泡沫体是一种比较新的聚氨酯半硬质泡沫体。这种泡沫体的压缩硬度很大,压缩50%为300~600kPa,因此可以特别有效地吸收和分散冲击能。这些制品用块状泡沫体制造,如厚度为7~10cm的保险杠,它固定在汽车底盘上的某些元件上,并用软的整皮聚氨酯泡沫或热塑性薄膜包封。这种减振制品较轻,泡沫密度约100~140kg/m³,能承受约8公里/小时的物体冲击,而且不产生永久变形,并能恢复到原来形状。

5.4.3.4 地板垫

由于聚氨酯半硬泡具有吸音性能,在汽车地板垫材中的应用不断增加。地板垫用于客车,特别用于大型卡车和其它运输装置,用预聚体法或一步法体系进行加工。制造面积特别大的地板垫时,如卡车和公共汽车地板垫,最好采用预聚体法,因其化学体系流动性好。垫子的泡沫底面,一般用PVC或PE薄膜防潮或防止其它湿气。

5.4.3.5 其它应用

聚氨酯半硬泡的主要应用,大多数都在汽车领域,除此之外并无多大作用。然而在其他应用中,聚氨酯半硬泡赋与包装材料及辗压机滚轮、真空吸尘器壳体和洗碟机填充材料无比优越的性能和外观。这些物件的孔穴都用泡沫填充。在这最后两种特殊应用中,较好地利用了聚氨酯半硬泡对冲击和音响的阻尼作用。

参 考 文 献

1. *Höchtl, A.*: Kunststoffe 42 (1952) 303.
2. *Brochhagen, F. K.*: Kunststoffe 44 (1954) 555.
3. German Patent 974 371 (1951), US Patent 2 948 691 (1951) Bayer AG.
4. *Farkas, A., G. A. Mills, W. E. Erner, J. B. Maerker*: Ind. Eng. Chem. 51 (1959) 1299.
5. Staff Report, Chem. Eng. News 37 (1958), No. 48, 48, US Patent 3 397 158 (1958) Mobay Chemical Corporation.
6. *Hosettler, F., E. F. Cox*: Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 609.
7. Bayer AG: Company Brochure No. DD 5673, 1964.
8. Bayer AG: Bayer Kunststoff-Taschenbuch, P. 98, Leverkusen, 1963.
9. German Patent 1 207 702 (1958) Draka.
10. German Patent 1 629 458 (1966) Petzetakis.
11. German Patent 2 142 450 (1970) Unifoam.
12. German Patent 2 650 704 (1975) Unifoam.
13. German Patent 2 123 216 (1971) Hennecke.
14. German Patent 2 438 285 (1974) Planibloc.
15. U.S. Patent 3 325 573 (1964) Reeves Brothers.
16. U.S. Patent 3 476 845 (1965) General Foam.
17. German Patent 1 036 515 (1954) J. Bauer.
18. German Patent 1 504 096 (1963) Chemotronics.
19. *Niederdelmann, G., H. Hetzel, A. Bergmann-Franke, E. Grigat*: Wiederverwertung von Kunststoffabfällen, Verband kunststoffzeugende Industrie (VKE), Henssler KG, Frankfurt am Main, 1979.
20. *Kollmeier, H. J., G. Rossmly, H. Seiffert*: Goldschmidt informiert ... (1977) No. 41.
21. *Hauptmann, G., K.-H. Dörner, H. Hoeker, G. Pfisterer*: Zellige und nichtzellige Polyurethane, SPI Conference Straßburg, München, Wien, C. Hanser Verlag, 1980.
22. *Vieweg, R., A. Höchtl* (Publisher): Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, Polyurethane, München, Carl Hanser Verlag, 1966.
23. *Kallert, W.*: Chemiefasern/Text.-Ind. 24 (1974) 76, 859.
24. *Recker, K.*: Bodenbeläge aus Füllstoff enthaltendem PUR-Schaum. 6. Int. Fachtagung für Schaumkunststoffe, 1976.
25. German Patent 2 759 012 (1977) Textile Rubber and Chemical Co.
26. *Bohe, J. E. R., G. Woods*: Melliand Textilber. 11 (1976) 934.
27. *Anecke, B.*: Chemiefasern/Text.-Ind. 29 (1979) 543.
28. *Zimmermann, B.*: Carpet & Rug Industry (1975) No. 5, 26.
29. German Patent 2 210 934 (1971) Union Carbide Co.
30. German Patent 2 415 733 (1974) The Dow Chemical Co.
31. *Schwartz, K., A. Fischer*: Zellige und nichtzellige Polyurethane, SPI Conference Straßburg, Page 45, München, Wien, Carl Hanser Verlag, 1980.
32. Mod. Plast. Int. 56 (1978) No. 8, 12.
33. *Rossmly, G. R., H. J. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, M. Wiemann*: J. Cell. Plast. 13 (1977) 26.
34. German Patent 1 243 865 (1964) Mobay Chemical Company.
- 35a. *Wolff, K.-D., J. F. Ick, R. Volland, G. Hauptmann*: Kunststoffe 68 (1978) 465.
- 35b. *Volland, R., W. Schobert*: Kunststoffe 71 (1981) 433.
36. *Rowton, R. L.*: J. Cell. Plast. 16 (1980) 27.
37. *Dragonski, R. S.*: J. Cell. Plast. 14 (1978) 281.
38. German Patent 2 820 802 (1978) Metzeler Schaum GmbH.
39. *Knipp, U., H. Grüne*: Gummi Asbest Kunstst. 25 (1972) 923.
- 40a. *Hartings, J. W., J. H. Hagen*: J. Cell. Plast. 14 (1978) 81.
- 40b. *Haldenwanger, H. G.*: ATZ 84 (1982) 437.
41. *Hogan, J. M., C. J. Pearson, T. H. Rogers, J. R. White*: J. Cell. Plast. 9 (1973) 219.
42. *Terry, S. M.*: J. Cell. Plast. 12 (1976) 156.
43. *Ick, J., H. M. Rothermel, H. G. Hauptmann*: J. Cell. Plast. 12 (1976) 177.
44. *Coermann, R.*: Arbeitsphysiologische Gesichtspunkte bei der menschengerechten Gestaltung von Fahrzeugen. 11. Internationaler Automobiltechnischer Kongreß in München, June 1966.
45. German Patent requested by Bayer AG; *Freitag, H. A.*; Kunststoff 27 (1982) 1-2, 23 Kunststoffjournal 15 (1981) 10, 66.

46. Sandridge, R. L., A. S. Morecroft, E. E. Hardy, J. H. Saunders: *J. Chem. Engin. Data*, 5 1960, 495.
47. Taschenbuch Bayer-Kunststoffe 1963 98, and Wirtz, H.: *J. Cell. Plast.* 2 (1966) No. 11, 324.
48. Bayer AG: Vorläufiges Merkblatt "Moltopren Halbhart, Zweistufenverfahren zur Herstellung formgeschäumter Teile aus halbhartem PUR-Füllschaumstoff". Leverkusen, December 1, 1971.
49. Gemeinhardt, P. G., J. F. Szabat, J. K. Backus: *J. Cell. Plast.* 1 (1965) 1.
50. Bayer AG: Technische Information für die Automobilindustrie – Bayfill 5171 H. Leverkusen, April 1, 1978.
51. Bayer AG: Technische Information für die Automobilindustrie – Bayfill 5118 M. Leverkusen, April 1, 1978.
52. Bayer AG: Technische Information für die Automobilindustrie – Bayfill 5117 R. Leverkusen, April 1, 1978.
53. Bayer AG: Technische Information für die Automobilindustrie – Bayfill 5801 Y. Leverkusen, April 1, 1978.
54. Bayer AG: Vorläufiges Merkblatt "Halbhartes Moltopren, Dreikomponenten-Schaumsystem". Leverkusen, Jan. 1, 1968.
55. Bayer AG: Leverkusen, Technical Information for the Automobile Industry – Bayfill "Semi-rigid polyurethane filling foam", March 1, 1981.
56. Federal Standard 515/2a der GSA (General Service Association). USA, 1966.
57. Weller, P. A., J. V. Scrivo: Presentation No. 770308, SAE Conference Detroit, 1977.
58. Ropte, E., E. Strickle and Volkert: *ATZ* 83 (1981) 97.

第六章 硬质聚氨酯泡沫塑料

6.0 引言

在本世纪四十年代初，以聚氨酯化学为基础的硬质泡沫曾小规模地在飞机制造上用作夹层结构的芯材。到四十年代末，TDI已在工业性的规模进行生产，并与聚酯多元醇相结合用于生产硬质聚氨酯泡沫塑料的基础材料。最初是以一步法进行加工的。可是，用这种加工方法难以控制发泡过程的温升。因此，开发出了TDI预聚体。这种预聚体在发泡和熟化过程中产生较低的温升。然而，使硬质聚氨酯泡沫大规模工业应用成为可能的真正突破，那是在六十年代取得了两项重大开发成果之后：①一氟三氯甲烷用作发泡剂；②聚MDI作为异氰酸酯组分，明显地提高了泡沫性能，同时也大大地简化了加工过程。

五十年代后期，氟氯烷类^[1]发泡剂与化学发泡剂水并用生产出了低密度的闭孔硬质聚氨酯泡沫。这类泡沫除了机械性能有明显提高以外，还具有极低的传热系数 k 。这一点是用其它塑料的泡沫体所无法达到的。

1960年前后，聚MDI已成一种易于用一步法加工且由于其蒸气压低而便于操作的大规模生产的原材料。聚MDI、氟氯代烷烃和同时开发的聚酯多元醇满足了硬质聚氨酯泡沫应用迅速扩大的技术和经济要求。

硬质聚氨酯泡沫还能以五十年代开发的所谓“粗制”TDI用一步法进行生产。这种泡沫含有TDI蒸馏阶段的残余物，难以标准化，并且由于TDI蒸气压较高而不利于操作。在美国，它们只主要用于生产冰箱和致冷设备。

不久，硬质聚氨酯泡沫就发现了许多应用领域，例如致冷设备和冷藏柜、工业设备（贮罐、管道、造船、液化天然气）和建筑业中的许多绝热工程。在多数情况下，决定使用聚氨酯泡沫体，除了它具有理想的 k 系数外，还由于它有良好的机械强度粘结性等其他一些因素。各种各样的泡沫性能和不同的发泡技术，可使特种硬质聚氨酯泡沫适应于许多不同的要求。

六十年代中期，在阻燃技术上所取得的进步使得硬质聚氨酯泡沫能广泛地应用于建筑业。异氰酸酯泡沫（见2.2.6.1）的发展对于这一应用领域特别重要。它能够满足政府对可燃性建材的最严格要求。虽然硬质泡沫应用已达相当可观的数量（见第一章），但是预计必要的世界性节能措施将会提高硬质聚氨酯泡沫在绝热应用中的重要性。

6.1 化学与原料

聚氨酯泡沫的性能，可以根据所用的原材料而在宽的范围内加以改变。这一点对于硬质聚氨酯泡沫体也是适用的。密度、流动性、强度、热稳定性，燃烧性和其它性能均可加以调节以适合于一定应用的要求。多元醇和异氰酸酯对泡沫体性能有重要的影响。

6.1.1 多元醇

聚酯和聚醚都可作为多元醇使用。聚醚有良好的水解稳定性，与最常用的发泡剂一氟三氯甲烷（R-11）有很好的相容性，并且具有粘度低的优点及高的官能度。提高聚醚的官能度和羟值，会降低与R-11的相容性，而同时使粘度显著地提高。例如，以蔗糖和丙二醇为起始剂的聚氧化丙烯醚，官能度大约为5.0，羟值为380，那么在25℃下粘度大约为6300m·Pa·s；而具有同样官能度但羟值为470的蔗糖为基的聚醚，在25℃下粘度则大约为34000m·Pa·s。后者只能与低粘度的组分并用时才能够进行加工。以聚酯多元醇为基的泡沫体，阻燃性和热稳定性能都比较好。

请读者参阅2.1.3.5。

大多数硬质泡沫是用配制的混合物制备的。这种混合物含有一种或若干种多元醇、表面活性剂、阻燃剂，如果需要的话还可以加进催化剂和发泡剂。配方中也可以含有交联剂，例如三乙醇胺或甘油。它们起提高泡沫交联程度和强度的作用。这些配方的羟值通常在350到550之间。

6.1.2 多异氰酸酯

关于多异氰酸酯的一般性概述可在2.1.3.1看到。用于聚氨酯硬泡的异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯（TDI）和聚二苯基甲烷二异氰酸酯（聚MDI）。TDI中的NCO基含量太高（48.3%），不能直接用硬泡多元醇发泡，因为这会使泡沫体产生过多的热量。因此，TDI或是以预聚体形式——即用多元醇将异氰酸酯转变为NCO-预聚体，或以具有较低NCO含量的粗制TDI形式进行使用。改性的TDI的NCO含量通常在30~40%之间。有些国家把粗制TDI或TDI预聚体用于器具工业和用来制造块状泡沫体。一般说来，如果使用同种多元醇，那么用粗制TDI或TDI预聚体制造的硬质泡沫就比用聚MDI制造的同类泡沫略坚韧些。但是，TDI泡沫的阻燃性特别差。聚MDI由于具有更好的生理特性，品种多样和可以应用于许多领域里，因此，目前它是硬质泡沫中的主要异氰酸酯组分。

今天，不同类型的聚MDI已能适用于各种各样的用途。在优先考虑流动性的场合，最好使用具有较低官能度的低粘度聚MDI。随着官能度和粘度的增高，流动性会相应地降低。在块状泡沫体的生产中使用这类较高官能度的异氰酸酯，会减少泡沫开裂和芯材变色的趋向。同时固化时间会缩短，成品泡沫的压缩强度和阻燃性也会明显地提高。在50~2000m·Pa·s（25℃）的粘度范围内，官能度介于2.5~3.2之间（以分子量方法计）。当官能度提高时，NCO含量无明显变化（粘度为50m·Pa·s时，NCO为32%，粘度为2000m·Pa·s时，NCO为30%；粘度在25℃下测量）。制造块状泡沫最好使用改性的聚MDI。25~29% NCO含量的预聚体因易于制备而颇受欢迎。它们易于同多元醇混合并能提高反应混合物的流动性和成品的韧性。这些优点尤其在制造异氰脲酸酯改性的泡沫时得以充分利用。

控制性的引入异氰脲酸酯结构，会明显地提高阻燃性能。原料配方通常设计得能使聚醚和聚酯多元醇的混合物在有聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯催化剂存在下，同过量的异氰酸酯进行反应。增加配方中异氰酸酯的含量（增大指数）阻燃性能可以得到改善⁽²⁾。可是，对反应混合物的流动性以及泡沫体的脆性则产生不利的影响。表6-1提供了一些证实的数据。为了降低可燃性，可向硬质泡沫中加入有机卤化物和/或有机磷化物，而以亚磷酸酯或磷酸酯为好。它们的分子里含有部分OH基团可以进入大分子中⁽³⁾。不含OH基的有机磷化物在硬质

表 6-1 异氰酸酯指数对异氰酸酯改性的聚氨酯泡沫脆性和燃烧性能的影响

试 验 方 法	指 数				
	105	150	200	300	600
脆 性 (%)					
按 ASTM C421 ^①	3.7	9.0	13.1	18.8	25.0
燃 烧 性 能 (%)					
Butler 烟窗试验 ^②	22.8	31.0	47.5	69.8	89.0
ASTM D3014					

①在圆筒内将泡沫体与木块一道旋转，测量泡沫体的重量损失。

②在一定试验条件下，将试样燃烧10秒钟，记录剩余重量百分比。

聚氨酯泡沫中能起增塑剂的作用，例如三(α-氯乙基)磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、甲基磷酰二甲酯、磷酸三甲苯酯、二苯基磷酸甲苯酯。增塑作用有损于泡沫的机械性能，特别是热稳定性能、压缩强度和尺寸稳定性。为了补偿这一影响，建议在多元醇配方中加入短链的交联剂如甘油。在分子里至少含两个OH基团的阻燃剂则没有这个缺点。

以异氰酸酯改性的硬质泡沫，可以用少量的阻燃剂(大于10%)来进行调节。这样，按照DIN 4102的标准，就能把它们归入建筑B2级。如果在硬泡中没有任何异氰酸酯成分，则必须向硬质泡沫里加入相应较高数量的阻燃剂。在使用异氰酸酯含量高同时再加含卤素的共聚多元醇，能获得达到DIN 4102的建筑B1级，即难燃级的泡沫。阻燃性能还可以通过加入填料，例如氢氧化铝、氧化硅胶或玻璃纤维来加以改造^[4]。

6.1.3 发泡剂和其它添加剂

硬质聚氨酯泡沫的性能在相当大的程度上受所使用的发泡剂类型和用量的影响。除了由异氰酸酯——水反应产生的二氧化碳以外，几乎在所有情况下都使用卤代烷烃，尤其是一氟三氯甲烷(R-11)和二氟二氯甲烷(R-12)。这些发泡剂由于反应热而蒸发，而气体则截留在泡沫体的闭孔泡孔中，这是使硬质泡沫具有低的k系数的主要原因(见6.3.5)。

催化剂和表面活性剂在发泡过程中起重要作用。催化剂的类型和用量决定着反应时间和反应速度。在图6-1中对具有较短乳白时间和较长泡沫升起时间的催化剂与具有较长乳白时间和较短的泡沫升起时间的催化剂进行了比较。

第一类催化剂能使反应混合物具有良好的流动性，可是成品泡沫的表面稍脆而且与面料粘着性能差。

第二种类型的催化剂常常是流动性差但泡沫固化快，强度高并且具有良好的表面粘着性能。

硬质泡沫催化剂反应活性的比较示于参考文献〔2〕中。聚硅氧烷聚醚是硬质泡沫里最常用的表面活性剂。这种活性剂使硬质泡沫形成细小而均匀的闭孔泡沫结构，也帮助消除了缺陷，诸如侧面或底部的空洞。

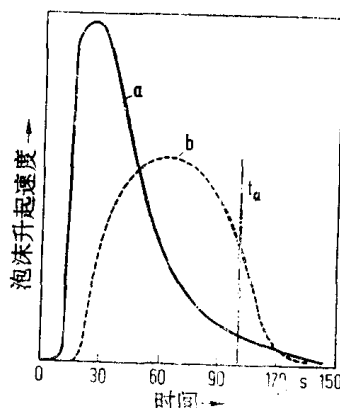


图 6-1 泡沫升起速度快(a)和慢(b)与起始反应时间的关系

6.2 硬质聚氨酯泡沫塑料的制造

硬质聚氨酯泡沫的制造^[5~9]是用第四章所述的标准计量与混合设备来完成的。在某些情况下，采用机械传动的混合器。这种工艺需要的投资少。如果使用高粘度物料，或者混入固体料和糊状物，并且应用中允许采用这种加工方法，它适于配方必须频繁改动的使用。

这种加工的程序如下：按刻度校准混合容器。然后加入所有相互不反应的原料（如：多元醇、催化剂，R-11）进行混合，最后称量和加入多异氰酸酯。充分混合之后，必须将此反应混合物在乳白时间之内注入预先准备好的模具里。

聚氨酯硬质泡沫的应用各种各样，要按实际发泡过程精确调整反应时间（见3、4）。图6-2示意性地描述了反应周期。反应混合物的组成根据应用改变。例如：

铸塑法——反应混合物以层状液体流的形式从混合头中出来。

预发泡法——反应混合物以泡沫状形式从混合头中出来。这种沫状物可用物理方法（添加二氟二氯甲烷或提高原料温度）或化学方法（添加适当的催化剂）来产生。

喷涂法——自混合头出来的反应混合物，以微细的液滴（悬浮微粒）高速度地从混合头喷出。

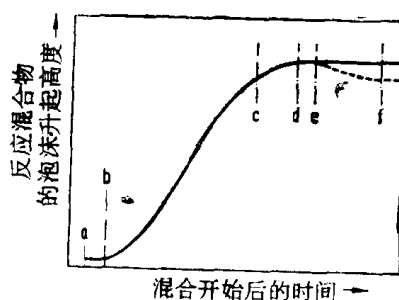


图 6-2 发泡过程示意图

a—混合时间；b—乳白时间；c—胶凝时间；d—泡沫升起时间；e—气体释出时间；f—不粘手时间

6.2.1 块状泡沫的制造

硬质块状泡沫的制造必须符合下列要求：

泡沫块体尺寸要大；泡沫断面应为正方形或矩形，以尽量减少切割损失量；模具的数量要少，这就要求熟化时间要短；块状泡沫各部位的密度变化应尽可能地小。

在非连续化的块状泡沫发泡中经常使用搅拌式混合。将反应混合物浇入装有浮动盖板的简单模具里，也可使用图5-10所示和5.1节所述的那种设备。经过大约十分钟（根据反应装置而定）固化后打开模具，取出泡沫块。通常，块状泡沫熟化一周后再进行切割。

当然，连续化生产是最经济的加工方式。这种方法类似于软质块状泡沫的生产。在这种情况下，通常使用已验证的设备，以便生产出矩形块状体。用可移动的侧板来支持侧面壁纸纸模是十分重要的。如果使用固定式的支撑组合件与侧纸之间的摩擦力会使块状泡沫较难传送。

6.2.2 板材的连续生产^[10]

硬质聚氨酯泡沫的一种特定工艺是用层压机连续生产板材。这种工艺需要用高活性的反应混合物料。由于泡沫体对各种表面层的良好粘着性能，就能经济地生产带有聚氨酯芯材的层压制品（夹层板材）见图6-3。

层压机的操作如下：用一个横向移动的混合头将反应混合物浇注在下层面料的上面，反

应混合物发泡升起到层压机内的上层移动面料的表面。通过调节上、下两层输送带的间距，就可以得到有精确厚度的板材。在输送带之间固化，再通过冷却区段之后，泡沫板材即可修整并按规定长度切割。在所谓“逆向层压机”中，把反应混合物铸塑于上层面料上。反应混合物必需有足够大的初始粘性，这样反应物料铸塑之后就不会滴落。反应混合物要恰好在胶凝之前粘到下层面料上面，这样就限制了可能发泡的厚度。这种加工方法的优点是易于制得具有硬表面的层压板材（例如用预制金属面板-硬质泡沫芯-屋面金属箔板组成的屋面板材）。硬面料应置放在下输送带上上面。

6.2.2.1 隔热板材

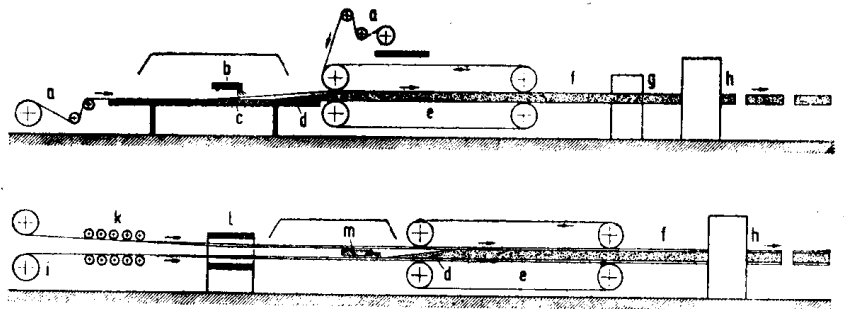


图 6-3 层压硬质聚氨酯泡沫板材流程示意图

a—喂放装置；b—混合头铸塑；c—折纸装置；d—发泡的反应物料；e—压缩装置；f—冷却区域；g—纵向切割；h—横向切割；i—带卷退绕装置；k—波纹辊；l—加热元件；m—带有可移动逆向注射混合头的喷嘴

牛皮纸、沥青纸、石棉纸、绉纹纸、涂覆聚乙烯的玻璃纤维板和铝箔板都可用作隔热板材的面料。生产30mm厚隔热板材预计需要1.5~2分钟的固化时间。这就意味着当输送带为30米长时，生产速度可以达到15~20m/min。当生产速度超过10m/min时，用摆动方式喷涂混合物就满足不了工艺要求，因此，开发了一种特殊的物料分布技术，如拥有专利权的压料辊。根据应用能制得厚度在10~200mm之间的各种板材。

6.2.2.2 带金属面的层压板

两面都用金属面层，例如涂覆的钢片或铝片包覆的板材，可以连续化生产。与输送带联有一台压型装置和加热室，可加工厚度为30~200mm厚的各种构形的板材。

6.2.2.3 复合板材

如果下层面料由硬质材料（如粒子板、石膏板、石棉水泥板、玻璃纤维板、石棉板或珍珠岩板）所组成，而下层面料可以缠卷就可制成复合板材。层压机必须装备有叠放硬质板材并能将其喂入输送带的装置。至今为止已经可以生产下列复合板材：带有木材模制板的粒子板复合板材，沿两纵向模制板之间的空间发泡；用石棉水泥和铝箔板制造的层压板；用玻璃纤维、石棉板或珍珠岩板和沥青纸或玻璃纤维板制成的复合板材；

6.2.3 板材的间歇生产

连续加工适用于大批量生产建筑用板材，而间歇加工方式则用于小批量生产各种尺寸以及复杂结构的板材。可以使用下列制造方法。

6.2.3.1 夹壳法

通过锯或削——木材加工所用方法在这里也适用——从块状泡沫上切取所需尺码的泡沫块，然后包覆所需的表面层，如木板、塑料板、粒子板、玻璃纤维增强塑料板。以聚氨酯、

不饱和聚酯、环氧树脂、聚醋酸乙烯酯、氯丁橡胶等为基的粘合剂为相宜（参看11.1）。根据所用粘合剂的类型，固化时需适当加压和加热。在确认所选用溶剂不会损害泡沫体和层压材料之后，可以使用含溶剂的粘合剂。由玻璃纤维增强塑料组成的表面层，也可以层压到泡沫层上。凡适用于玻璃纤维增强塑料的其他工艺方法，如人工贴合、喷涂和真空成型法，在此都适用。但务必注意用快速固化来限制苯乙烯对泡沫的影响。

该法的优点是：泡沫的生产很简单；层压材料的设计及其几何形状易于改变，可以经济地制做较小零件。该法的缺点是：切割块料时有废料；由于要粘合，增加了附加工序。

6.2.3.2 泡沫填充法

将反应混合物倒入要填充的空腔里，在其反应和固化时，泡沫体便粘到表面层上。在有些应用中，必须采用特殊的施工步骤才能确保泡沫对表面层的良好粘着。金属片材必须涂敷能增加粘着强度和抗腐蚀的底层涂料。如果面对泡沫的那一侧有玻璃纤维露出表面，则人工压制的玻璃纤维增强塑料就可得到特别好的粘着性能。机械生产的玻璃纤维增强塑料则必须打毛或涂粘合剂。粒子板、石膏板和石棉水泥板，只要干燥、表面无尘，就能和泡沫粘牢。

有两种现场发泡制造板材的方法（见图6-4，图6-5）。

用分层铸塑发泡法时（见6.5.3.2），将反应混合物铸塑到立式模具开口端的各个表面层之间。混合物的用量必须称量，以使每层的厚度不超过20~25cm。如果每层厚度大于这个数值，则泡沫的强度和尺寸稳定性就会受到不利的影 响。注料的间隔时间至少应为两分钟，以使底层有机会固化。注意第一层的厚度稍有不均匀就会影响下一层的厚度。



图 6-4 用多层铸塑生产复合板材的示范

这个方法的优点是产生的泡沫压力很小，因此不需要昂贵的模具。由于反应混合物是分几次铸塑到模具内的，因而可以使用小而经济的发泡机。也可以制得比较低的泡沫密度（大约 38kg/m^3 ）。其不足之处是相邻两层之间生成的表皮层会引起泡沫密度不匀。由于各层之间需要等待的时间，因此加工速度也慢。当采用注射法时，表面层和棱边都放入模具内，对反应混合物必须进行精确计量以保证充满模腔。还要考虑到泡沫所要覆盖的流动距离。对于较长的制件，为了缩短泡沫必须流动的距离，

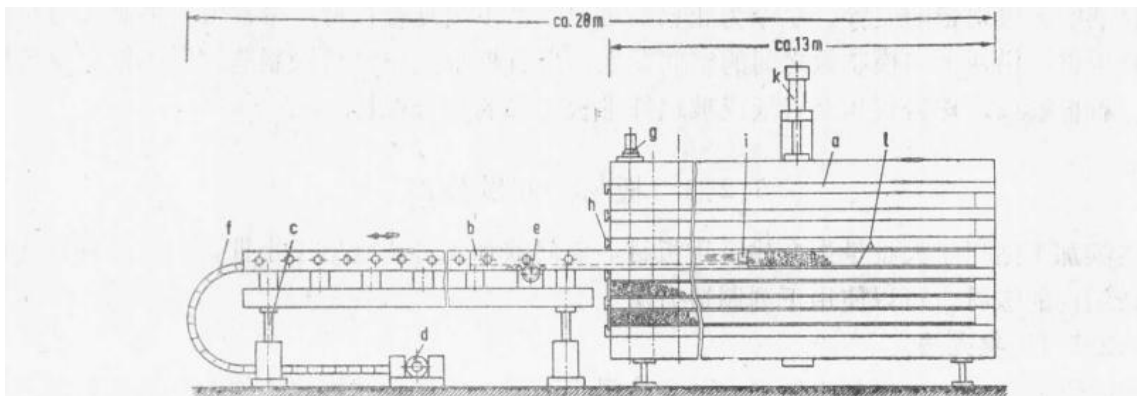


图 6-5 复合板材生产线
 a—模压机的压板；b—通向混合头软管用的辊上支架；c—提升装置；d—发泡机；e—水平移动的驱动装置；
 f—中空软管；g—模压机闭合装置；h—每层压板的锁紧螺帽；i—带有软管的混合头；
 k—模压机打开装置；l—金属表面层

建议铸塑期间将混合头在制件上方通过。也可以把制件分成几段，然后分段发泡。

模具和夹具的强度必须足以承受泡沫压力。这主要根据“填充系数”来确定。压力与填充系数 α 的关系示于表6-2。

表 6-2 泡沫压力与填充系数 α ^①的关系

	泡沫压力, $\times 10^5 \text{Pa}$
1.2	0.1
1.5	0.3~0.4
2.0	0.7~0.9
2.5	1.3~1.6

$$\textcircled{1} \alpha = \frac{\text{成品泡沫密度} \textcircled{2}}{\text{自由发泡密度} \textcircled{3}}$$

②成品密度为制件发泡前后的重量差与制件体积之商。

③自由发泡密度为测得的无限制发泡泡沫的单位体积之重量。

模具温度影响泡沫密度分布、泡沫沿着表面层填充并与面层粘结。已证明温度在25~45℃之间效果良好。脱模时间取决于配方、流动距离、模具温度、填充系数和脱模后容许的尺寸变化。预计尺寸和厚度都较小的制件(1m²×3cm)脱模时间为5分钟;10~20cm厚的大型制件的脱模时间为20~60分钟。为了保持侧面泡沫压力可以使用涂有隔离剂的可拆式支撑板架。这些支撑板也可以用作制件边缘的漏模。

这类支撑板也起到保持表面层的间距和保证模腔排气的作用。支撑板必须尽可能的与侧面形状相适合,并允许因温度和压力而产生的表面尺寸变化。

6.2.3.3 填料

在反应混合物中掺用细的或极细的填料就需要用高耐磨的泵。目前,在硬质泡沫领域里值得一提的只有生产过程中混合的糊状阻燃剂。当使用大筛孔的颗粒材料——粗粒填料,如粒度在10~30mm之间的多孔粘土、泡沫玻璃和多孔石粉时,模腔应在制件发泡之前就先填满。再通过每隔80~100cm插入一根的10mm直径的塑料管加入反应混合物。泡沫在包住颗粒填料时,会遇到很高的流动阻力,从而大大地提高了泡沫密度。经验证明,所需要的反应混合物料量同无粒状填料而使泡沫制件的密度达到60kg/m³时一样多。模具应设计得能承受0.8~1.2×10⁵Pa的压力。这类制件用作罩面材料和预制的民用建筑构件(聚氨酯轻质混凝土)。

6.2.4 器具的发泡

家用器具通常是在一条装配线上进行大量生产的。起绝热作用的聚氨酯硬质泡沫广泛地使用于电冰箱和水加热器上。器具制造工艺——通常用空腔发泡法,一般必须完全结合在生产过程中。

选用适当规格的发泡机、型架的结构以及配装完整的发泡生产流水线都是些重要因素。发泡机的生产能力应该大到在5~10秒钟内足以将所需要的泡沫量填满模腔。用这样的方法时,即不要将液态混合物铸塑在已经发泡的泡沫体上,还要避免出现泡沫缺陷。小型器具发泡时可使用高压发泡机以及低压发泡机。目前的趋向是采用高压发泡机,原因是:无物料损耗;没有一种组分会超前或滞后;注料后,混合头不用溶剂或空气清洗。

6.2.4.1 冰箱和冷藏柜的壳体

冰箱壳体是一种结构比较复杂的型腔。因此，所用型架就是组装生产线中最昂贵的部件。这种型架支撑着预制壳体和外壳的衬层承受发泡形成的压力，并保持它们之间所需要的间距。泡沫压力介于 $0.3\sim 0.6\times 10^5\text{Pa}$ 之间是根据填充系数确定的。为了安全，所用型架设计得能承受住 $1\sim 1.5\times 10^5\text{Pa}$ 的压力。寻求最短的脱模时间是为了最合理地利用这种贵重的型架。除了所用发泡体系的类型之外，箱体的结构、尺寸和壁厚对脱模时间也有很重要的影响。

发泡时，冰箱的位置是很重要的。当门的开口朝上时（模坯朝上图6-6），反应混合物的流动距离最短。把反应混合物铸塑到后壁中并在发泡前均匀地分布开。当反应混合物到达内外衬层的接合部位时，粘度已经相当高以致实际上没有反应混合物通过排气孔而向外泄漏出去。如果模坯朝下（如图6-7），泡沫必然会进一步流动。这会使物料用量增加，密度分布较差并脱模时间较长。内外衬层必须仔细地密封，由于反应混合物在到达这些部位时仍然是液体。在生产中经常采用图6-7所示的填充位置，因为其模型结构比较简单。装模及脱模时不必吊起重重的模芯，只把轻的外壳吊起即可。

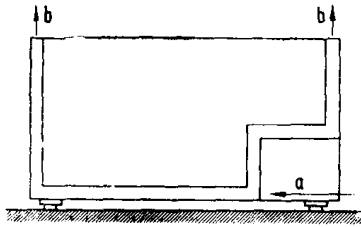


图 6-6 门朝上开
a—注料孔；b—排气孔

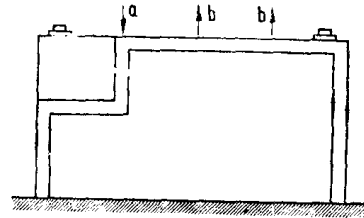


图 6-7 门朝下开
a—注料孔；b—排气孔

铸铝件已被证实是适宜制作模具的材料。用型钢增强的多层胶合板也适合制模。为了便于插入空壳和取出已充满泡沫的壳体，型架装有气动或者机械开、闭的机构。可伸缩的内芯和顶出机构协助泡沫壳体易于脱模。型架温度极大地影响到已充满泡沫制品的脱模时间。在壳体上测得的温度已证实约 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 时特别适宜。这一温度可使总体密度较低、泡沫的分布更均匀，且与表面层的粘着性能也更好。固定式型架可采用电阻加热器或热水加热。活动模具的预热和后加热，需用热空气或红外线加热的巷道。使用木制模具时，要充填泡沫的部件应在放入型架之前进行预热。

6.2.4.1.1 带有活动型架的装配生产线（图6-8）

发泡机械的发展极大地影响到装配的方法，尤其是生产方法。第一台发泡板仅有一个混合头。因此，在设计生产线时必须使每个型架都通过这一点。产量大时则需要把型架放在转盘式传动带上面。这条生产线有将模具运送到预装外壳的上料工位的开、停式或连续运转式传送带、预热巷道、发泡工位、后加热室以及取出已充泡沫壳体的脱模工位。生产线的生产能力取决于型架的数量和生产周期，最复杂壳体还取决于所需的脱模时间。只有在这条生产线上加工尺寸相近的壳体时才能获得最大的生产速度。在模具易于互换时方能适应灵活的生产计划，而先决条件是每个型号的壳体要有相应数量的模具。

6.2.4.1.2 带有固定式型架的生产线（图6-9）

这一设计原理只要求搬动轻的冰箱外壳而不再移动笨重的模具。这是该领域较新的但已得到证实的方式。从逻辑上看，不再需要用昂贵的预热烘箱加热固定的型架，而是用节能的

红外线或循环热空气加热轻的壳体，并在型架里保持这一温度。

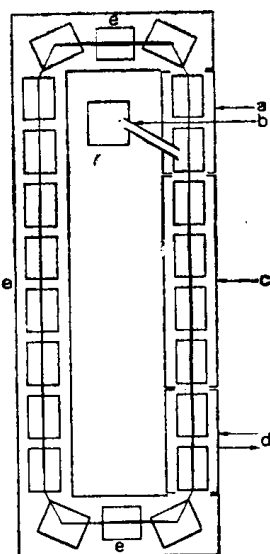


图 6-8 冰箱的转盘式生产线

a—发泡工位；b—发泡机；c—预热烘箱；
d—振动脱模工位；e—固化烘炉

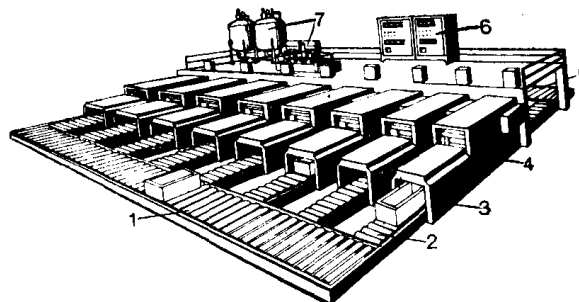


图 6-9 绝热冰箱的固定模塑生产线

1—壳体供给线；2—壳体横进传送器；3—预热烘箱；
4—固定式型架；5—输出传送器；6—中心控制台；
7—带有日容量贮罐的发泡机

这种装备生产线的重要部件是两组辊筒式传送器、横向传送器、预热炉和固定型架。冰箱空壳体通过辊筒式输送机从预装配工段运来并由横向输送机送入预热烘箱内，在这里将壳体加热到大约 40°C ，箱壳从这里放进并固定在型架内。在向上的运动中将要充填泡沫的空壳体移向型架的内芯上面，同时以稍小的倾角将模具的侧壁打开，然后关闭型架把冰箱壳完全封闭起来。反应混合物通过注料孔注入箱壳。反应结束后，将型架的侧壁稍稍打开，冰箱箱体连同模具的底板一同降落到辊筒式传送器上面。再经过第二组辊筒式传送器和横向传送器把箱体传送到最后的装配线上。

高压机装有原材料的计量器，各化学组分在混合头内分别循环，由混合头分配给各个模具（多级计量）。整个生产线的操作过程完全是自动化的，因此仅需一人监视生产程序即可（见第四章）。

与传统的转盘式生产线比较，固定式生产线原理具有以下优点：生产周期较短；输送体系比较轻便；有随意扩大的可能性；生产安全系数较高。

6.2.4.2 冰箱和冷藏柜门体

冰箱的门体和冷藏柜的盖板通常由槽形的外层金属板和用真空成型的热塑性塑料制作的内衬层所组成。该制件的发泡是在单层或多层框架上进行，在传送器上的型架或是固定式或是移动式的，制件既可呈水平状也可以垂直状态。冰箱门通常不加内衬层仅作为普通平行板发泡。这样可以用单层或多层框架模压加工，用这种加工方法还可能连续化生产。

把空的凹型门板放在送料传送器上。用摆动式混合头浇注反应混合物料。然后将门板送入层压机并将纸板覆盖在门板上面使与泡沫相粘合。通过传送器后切去两个门体之间的接缝纸边。生产速度取决于层压机的长度。在传送器上的停留时间是 $2\sim 3$ 分钟。因为生产线的投资比较高，因此只有制品产量大，这种方法才是经济的。

6.2.4.3 热水器

在热水器保温腔中发泡时，其压力容器及外壳均不得有金属加工时残留的油污或其他物

质。只有这样才能够在金属表面和泡沫之间粘结良好。在制件涂漆后，必须在充入泡沫之前经过干燥加热。液体状的反应混合物是经由外壳底板上预先钻好的铸塑孔注入。带钢质外壳的圆筒形或球形热水器无需型架。如果用热塑性塑料作外壳，则必须使用型架以承受泡沫压力。

另一种方法是没装外壳的压力容器采用模内发泡。模具可喷涂隔离剂或衬上适当的金属隔离箔膜使泡沫不粘在模壁上。然后再安装外壳。这种方法成本较高，只有当内、外容器的尺寸彼此都很大时才建议采用。

6.2.5 预制绝热管的加工^[11]

预制绝热管是由金属内管（输送管）和外管组成，并在两管之间以硬质聚氨酯泡沫作绝热层。制造这种地面绝热管的方法很简单，只需在内钢管和由聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯或石棉水泥制成的外套管之间的环状空穴里注入液体反应混合物发泡。

最常用的填充法是铸塑法（图6-10），将反应混合物从一端铸塑到输送内管和外套管之间的空腔里。发泡时管子可以垂直、水平或稍微倾斜。通常以稍倾斜的填充状态效果最佳。在这种状态下，反应物从下端灌进管内。实际生产中用这种方法可以加工长度达16米的管子。

在牵引方法中，反应混合物是均匀地分布在管子的整个长度上。由于反应混合物只能径向发泡，所以流动距离要减到最小。实际使用里有两种方式：一是用安装在自撑式有牵引链的混合头将反应混合物灌注到整个空腔里，见图6-11；二是将反应混合物铸塑在管外的纸条上，然后将纸条牵入所要绝缘的空腔内。在发泡反应开始前，纸条必须完全处于空腔之中，（见图6-12）。

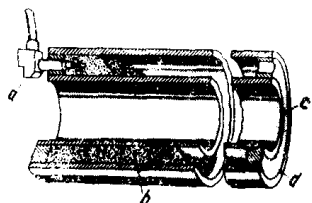


图 6-10 铸塑法

a—混合头；b—反应混合物；c—内管；
d—外管

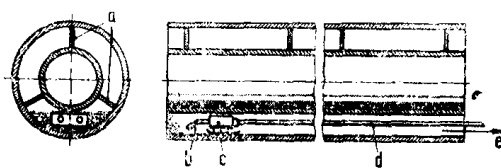


图 6-11 采用牵引式混合头的加工法

a—间隔支架；b—排料管；c—混合头；
d—供料管线；e—运动方向

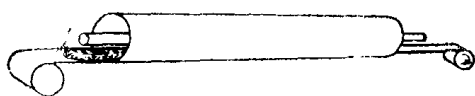


图 6-12 采用牵引纸的加工法

上，然后将纸条牵入所要绝缘的空腔内。在发泡反应开始前，纸条必须完全处于空腔之中，（见图6-12）。

无外套管的输送管可用喷涂法全部包覆一层硬质泡沫。混合头按轴向移动并将高反应活性的混合物喷涂到旋转的管子上面（图6-13）。为了保护绝热层免遭损坏，必须用沥青绷带、玻璃纤维增强塑料复合材料或塑料涂层将其包覆起来。

另一种连续预制绝热管子的方法是管套由连续纵向弯曲的条状材料（金属或塑料）形成，反应混合物正好在套管封闭之前加入，图6-14。



图 6-13 内管旋转而喷涂设备自动轴向运动的喷涂方法

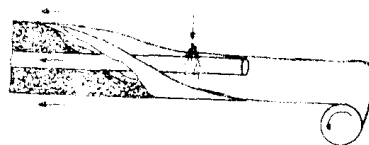


图 6-14 连续铸塑工艺

6.2.6 管子外壳

管子的半圆形外壳层由聚氨酯硬质泡沫切取，或用模塑法制得（见6.5.3.1）。

除了这些间歇式加工方法之外，还有一些连续化生产完整管子外壳的专利方法^[12~18]。将薄膜片套在一芯子上为内模，芯模直径要与以后要绝热的管径相同；外模由安装在链条上的钢或铝质的两瓣式外壳构成，这种外壳环绕并包围着内模，从而形成所需要绝缘的空腔尺寸。反应混合物铸塑在另外一层薄膜上并送入环形空腔，发起的泡沫将该薄膜片压向外模的内表面，这样就由硬质聚氨酯泡沫制成了具有相应表面的环状管壳体。

6.2.7 聚氨酯现场发泡泡沫

“现场发泡泡沫”这一术语可理解为在工地直接生产的聚氨酯硬质泡沫。该泡沫可用易于运输的发泡机制得，或以单组分泡沫盛装在压力圆筒容器内。

6.2.7.1 双组分现场发泡泡沫

用多元醇和多异氰酸酯制得的聚氨酯现场发泡泡沫，与板材或切割的型材这类绝热材料相比，在技术上具有许多优点。这种泡沫便于填充任何现有的空腔。因为泡沫是闭孔的并粘合在界面上，因此能形成紧密的密封。在隔冷中，通过涂覆防扩散层，可以保护保温层免遭潮湿侵害，可以形成无热量扩散的无缝绝热层。这些优点必须根据气候条件和在建筑工地上遇到的更为复杂的生产过程来权衡。现场发泡的聚氨酯可用铸塑方法（大多为多层法）或喷涂法进行。

多层方法用于不能以一次铸塑完成发泡的大型空腔的施工。这种方法在6.2.3.2中有过说明。其突出优点是可以使用小型的易于移动机器便于在建筑工地上进行多层施工。这种方法通常用于容器绝热。在容器及其金属外壳之间的空腔中发泡。也可使用沫状发泡法，这使混合物的分布更为均匀。

喷涂法使得聚氨酯硬质泡沫能够在水平或垂直的表面上发泡。向墙壁或顶棚喷涂要求用有高反应活性的混合物料。泡沫必须快速交联从而混合物料不会流淌。各层喷涂的泡沫厚度在10~30mm之间。喷涂层之间无需留等待的时间。

使用喷涂方法可以得到比较均匀的泡沫结构，但在各个涂层上都会形成表皮层。生产喷涂泡沫对发泡机有一定的要求。这种机器常装载在车辆上。用加热的管线将原料从发泡机输送到工作现场，不需要对管线或原料进行冷却，因为温度不超过+20℃没有很大影响。发泡机的输出量应调节在1~10kg/min之间。一个轻便的喷头对于泡沫的均匀喷涂是很重要的。喷头有两个作用，即将多种组分混合并形成喷雾。设备常用压缩空气驱动或采用高压“无空气喷涂”法操作。无论采用哪种方法，在间歇期间，都要用空气清洗混合头。不能用溶剂去清洗。

操纵混合头需要有类似于喷漆的经验。喷涂时应该使物料成簇状并以直角喷出。由喷枪到被喷物表面之间的最佳距离大约是1.5米。被喷涂的表面必须干燥并且没有可能危及粘合效果的任何污物，表面温度要不低于15℃。在不能安装挡风板的情况下，喷涂只应在无风的条件下进行。有风则会引起过度的喷溅难以清除。喷涂料的微粒会危害人体健康，因此，必须佩戴防毒口罩和防护眼镜（见第十四章）。

6.2.7.2 压力容器填充发泡方法

1~30升容量的压力容器许可在难以到达的现场施工填满空腔，例如门框、窗框和砖石

建筑。由二氟二氯甲烷 (R12) 为发泡剂的预聚体构成单组分泡沫体系, 它通过与湿空气反应来固化。这种混合物以一种沫状由阀门出来填入空腔。由于沫状物粘稠, 反应混合物不易流动, 加工可随时中止。因为是与湿空气反应, 所以泡沫固化速度很慢。使用双组分体系则可以获得快速固化效果。双组分物料在压力下通过相应的阀门进入一个简单的静态混合器, 以发泡状的混合物流出来。这种方法的缺点是工作不能间歇, 已混好的物料必须立即用完。

6.3 聚氨酯硬质泡沫塑料的性能

6.3.1 概 述

硬质聚氨酯泡沫属于高交联度的、闭孔低密度硬质塑料。为达特殊目的也可制成开孔泡沫。各泡沫的特点表现在物理性能上, 按第九章所述的各种标准试验方法可得出物理性能。

这种硬质塑料特征表现在泡沫不融化, 具有高的软化点和表现出良好的耐化学药品和耐溶剂性能。这种材料可在 $-200 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内使用。它短时间与 250°C 温度的材料相接触, 例如用热沥青涂覆也不会使其受到损坏。尽管这种泡沫具有硬质塑料的特征, 但它还具可延性而不发脆。这些性能主要取决于泡沫密度。随着密度的增加, 强度和模量也相应提高; 只有扯断伸长率例外, 是明显降低。

6.3.1.1 各向同性——各向异性

泡孔结构对于性能有很大影响。泡孔结构可描述为具有骨架和泡孔壁作为泡沫的支撑结构。这种结构模式的性能取决于泡孔的大小, 特别是泡孔的形状。圆形的泡孔在各个方向上表现出相同的性能。但是, 泡孔可以在泡沫的升起方向上拉长而成椭圆形。这时, 泡沫在两个主要方向上就表现出不同的性能: 该泡沫是各向异性的 (图6-15)。

测定垂直于和平行于泡沫升起方向上的性能比值就是各向异性值。一般说来, 在某一个方向上压缩强度的增高, 另一个方向上压缩强度则下降。

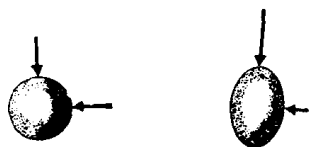


图 6-15 泡孔的形状

各向同性泡沫: 球形泡孔, 各向性能相同;
各向异性泡沫: 椭圆形泡孔, 性能取决于方向

泡孔一般都在泡沫升起的方向拉长。泡沫升起方向的压缩强度可以是垂直于这一方向所测得值的两倍左右; 弹性模量大约为三倍; 扯断伸长率大约为一倍半。如果没有来自周围、表面的影响, 或这些影响可忽略不计, 那么当泡沫体系缓慢而均匀地进行反应时, 很有可能产生球形的, 各向同性的泡孔结构。随着反应的加快, 和周围表面或模具内壁影响的增大,

泡孔偏离球形的程度也就愈来愈大。界面处的阻力会增加, 反应热降低并使泡沫局部塌陷。结果, 与中心部位的泡孔不同, 沿界面的泡孔就可能随着总体密度的增加而出现定向力障碍。随着泡沫表面积与体积之比的增大, 界面的影响就愈大; 换言之: 泡沫在空腔内流动得愈远, 泡沫流通的截面积愈小, 则泡孔结构和泡沫性能所受的影响就愈大。

6.3.1.2 测定性能的试样

用尺寸约为 $20 \times 20 \times 15\text{cm}^3$ 的“泡沫试块”简单而重复地制备样品。在生产中, 可制出相应更大的泡沫体, 在这种泡沫中泡沫流动的距离比较短, 靠近边缘部位的材料要去掉, 用“自由发泡”部位的泡沫就可制取近乎理想的试样。

文献里提供的大多数典型物理性能值都是用在理想条件下制得的自由发泡的泡沫测得的。这些数据在进行基础研究、检验生产设备或进行质量控制中是有意义和有用的。可是，这些值对测定制品的适用性则无甚用途。为此，物性能应使用在特定生产条件下制得的泡沫进行测量，对于不同的产品，尤其块状、板材和模塑制品，每种产品的性能必须分别地加以考虑。

6.3.1.3 泡孔结构

根据所用的发泡方法，泡孔有开孔和闭孔之分。甚至也可能形成中间状态（“混合型泡孔”的泡沫）。小泡孔的直径小于0.25mm，大泡孔的直径则超过0.5mm。

闭孔泡沫，特别是含有发泡气体一氟三氯甲烷（R11）的泡沫，具有极低的导热系数（参看6.3.5），但吸声能力差，声音扩散和流动过程中因孔壁而受阻。与开孔泡沫相反，当泡孔内气体体积或压力变化时，不可能与大气压相一致，这样就会影响闭孔泡沫产品的尺寸稳定性。就这些性能而言，开孔的硬质泡沫与软质的弹性泡沫相似。

6.3.2 机械性能

如上所述，机械性能取决于密度、泡孔结构和制造方法。本节示意图中所示的性能值是用在实验室条件下制备的自由发泡泡沫体测量的。这些数值是室温性能的典型值，并没有考虑因老化而可能引起的变化。泡沫的压缩强度具有特别重要的意义。

6.3.2.1 压缩强度

外部施加的应力会使泡孔结构变形，最终导致泡孔塌陷。图6-16示出两种典型的应力-变形曲线。曲线a代表在应力增大时突然塌陷的泡沫。曲线最高点的值是压缩强度 σ_{dB} 。在某些情况下，没有一定的破裂点，其应力应变曲线类似于曲线b。由于在这种情况下没有一定的最大值，因此取原始厚度10%的变形值称作压缩强度 $\sigma_{d,10\%}$ 。选择10%变形点，是因为经验证明：在用同种泡沫测量时， σ_{dB} 和 $\sigma_{d,10\%}$ 这两个值之间并没有很大的差异。弹性模量则用应力-应变曲线微分而获得。

典型的压缩强度值与密度的关系示于图6-17。闭孔泡沫的压缩强度和尺寸稳定性之间有一重要关系。当温度变化时，由于泡孔内气体的膨胀和收缩而引起内部压力改变，从而与普通大气压力间产生压力差。如果泡沫在这种条件下要保持尺寸稳定，压缩强度就必须大于这种压差。例如，当泡沫冷却时，就会产生 10^5 Pa的最大压差（在 -86°C 下气体完全冷凝了）。建议闭孔泡沫的最小压缩强度为0.1MPa。由于测量压缩强度比测量密度更困难，所以经常规定最小密度而不规定压缩强度。这在图6-17中示出，安全界限根据应用来改变。

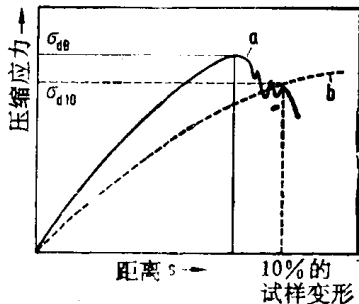


图 6-16 压缩强度，聚氨酯硬质泡沫的两种典型应力-应变曲线

曲线 a：泡沫在明确的应力 σ_{dB} 下断裂；
曲线 b：无明显断裂点，通常以10%变形值 $\sigma_{d,10\%}$ 表示压缩强度

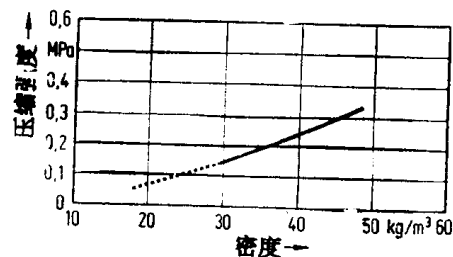


图 6-17 按 DIN 53421 (22°C, 55% 相对湿度) 测定的压缩强度作为最低值。虚线表示闭孔泡沫不稳定区域，这是开孔泡沫区

6.3.2.2 拉伸强度

向泡孔结构施加压缩应力达到破裂点时，在拉伸强度中就产生内聚力的分离。但要重现性地测定这种内聚力是不可能的，因为这些值是非常分散的。试样的每一断裂的泡孔都代表着一个缺口，样品的表面层上迟早会产生撕裂。这种撕裂取决于任意断裂泡孔的大小或空腔的尺寸。拉伸强度可高达压缩强度的两倍。图6-18示出拉伸强度与密度的关系；图6-19示出在同一试验中扯断伸长率与密度的关系。

对于模塑制品和层压泡沫制件，其拉伸强度可高于压缩强度达100%；对于块状泡沫，两种强度通常是相似的。

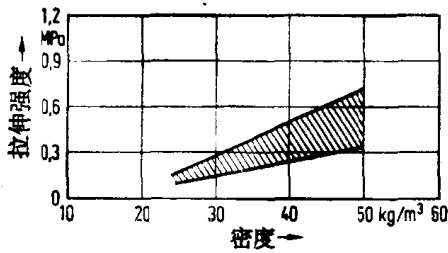


图 6-18 按 DIN 53455 (22°C, 相对湿度 55%) 测定的拉伸强度；根据 DIN 53455, I 型；试样长 25mm, 厚 10mm

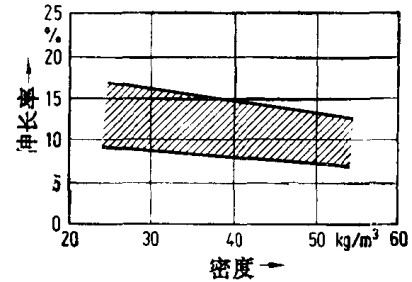


图 6-19 按 DIN 53455 测定的伸长率，试验参数与图 6-18 相同

6.3.2.3 弯曲强度和剪切强度

图6-20和图6-21示出弯曲强度值和剪切强度值与密度的关系。图6-22示出用机械性能导出的模量与密度的关系。

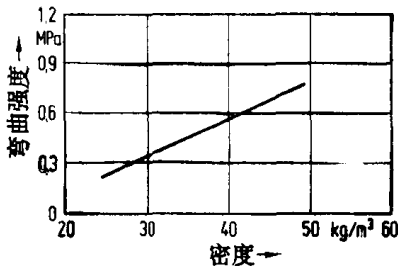


图 6-20 按 DIN 53423 (22°C, 55% 相对湿度) 测定的弯曲强度 (最低值)

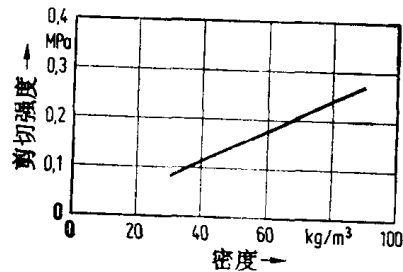


图 6-21 按 DIN 53427 (22°C, 55% 相对湿度) 测定的剪切强度 (最低值)

6.3.2.4 热和时间对性能的影响

当聚氨酯泡沫用于绝热时，必须考虑温度和时间的影响。随着温度升高，机械性能通常都降低，如在图6-23中的压缩强度所示。

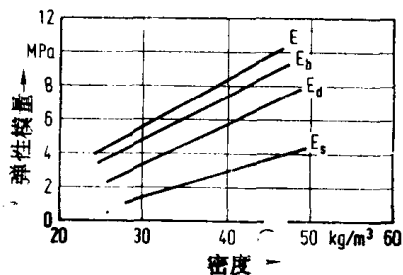


图 6-22 在 22°C、55% 相对湿度下，拉伸、弯曲、压缩和剪切模量 (最低值)

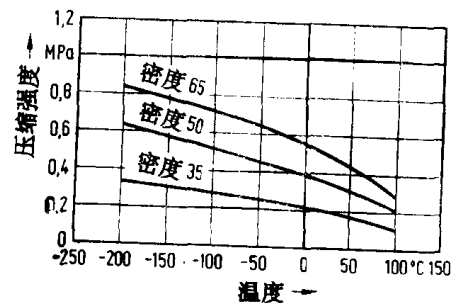


图 6-23 压缩强度与温度的关系 (短期试验)

如果向泡沫长时间地施加压力（蠕变试验）必须认识到这种材料只能经受低于试验开始所加的应力（图6-24）。

考虑了时间影响的应力降低系数，可以通过粗略的估计来确定。例如，为了在20℃和50%相对湿度下，1000小时之后的变形值不超过1%，最高允许负荷是初始负荷的2/3；在60℃该系数是3/8；当浸在20℃水中时，系数为1/2；在60℃有水汽的情况下，该系数仅为1/3(图6-25)。

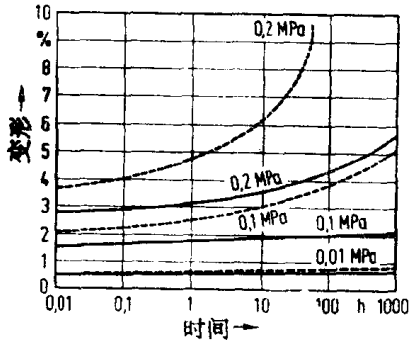


图 6-24 长时间压缩试验，变形程度取决于施加应力的时间
——沿着泡沫升起方向
……垂直于泡沫升起方向

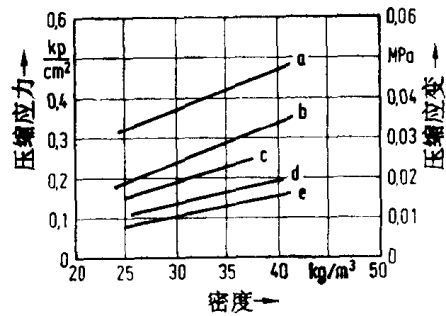


图 6-25 长期压缩试验，分别经0.1小时和1000小时后产生1%变形的压缩应变
试样为 $40 \times 40 \times 40 \text{mm}^3$
a—0.1小时的值(20℃, 55%相对湿度); b—1000小时的值(20℃, 55%相对湿度); c—20℃水中;
d—60℃干燥状态; e—60℃水中

6.3.3 低温和高温下的尺寸稳定性

简单的尺寸稳定性试验是最广泛使用的试验之一。仅次于密度测定试验。该试验是在一定的时间内，在所有三个方向上向泡沫施加应力。闭孔泡孔中的气体压力随温度变化而改变。如果泡沫的结构强度不够大，泡沫就会因受压而变形。可以预料，低温收缩、高温膨胀。如果收缩大于1%，则闭孔泡沫的强度就是不足。强度较大（=密度较高）的闭孔泡沫或开孔泡沫，在温度变化时，其尺寸几乎没有变化。因为开孔泡沫能“呼吸”，所以没有明显的压力增高。可是当开孔泡沫暴露在高温下时，则会产生不很明显的收缩现象，这是由于聚合物表面张力所致。

尺寸的变化也与泡孔的几何形状有关。拉长的泡孔在主轴方向上的强度要大于垂直主轴方向上的强度。

泡孔内气体压力并不只与温度有关。在新制备的泡沫中，压力随时间而变化。在发泡反应过程中生成的二氧化碳由于在泡孔结构里具有较高的溶解性而迅速逸散。因此，泡孔内气体压力可降到 $0.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 以下。经过几天或几周的时间，四周的空气会扩散进入泡孔内部。这时，泡沫的总压力就变得比大气压力高（高达 $1.5 \times 10^5 \text{Pa}$ ），下列观察结果可以用这种扩散过程来解释：

由于受大气压力作用，新的、未交联的低密度泡沫会塌陷。在个别的情况下，不把泡沫置于低温之下也会出现这种情况。由于泡孔内部气体初始压力低，热量一般不会使泡孔产生太大的膨胀。随着与周围的空气压力相平衡，膨胀就会增大。如果超过100℃的温度持续更长的时间，泡沫的膨胀可能会减小，因为泡孔壁已遭破坏，从而使过量的泡孔气压自动缓慢地释放出去。由于这些原因，一次性的测量是不够的。尺寸的稳定性应观察较长的时间。闭

孔占多数的泡沫，在100℃干燥空气中或者在70℃和90%相对湿度下存放28天后，体积会增大0.5%到5%。

按照DIN 18164和DIN 18159^[19、20]进行的尺寸稳定性试验已是一种时间超限度的压缩试验。向试样施加0.02N/mm²的负荷，然后在标准条件下置放两天，再在70℃或80℃（DIN 18164）或者100℃（DIN 18159）的恒温下放置两天。DIN 18164提出了更苛刻的条件，于80℃下试验负荷增加到0.04N/mm²。“高温加负荷的尺寸稳定性”用厚度变化来表示，而该厚度变化不得超过5%。

6.3.4 开孔——闭孔

大多数硬质聚氨酯泡沫是以闭孔为主的，开孔（未校正的，见第九章）的数量在5%至10%之间。很大的（块状）泡沫的开孔率可达15%。闭孔泡沫是在发泡过程中泡孔壁保持完整无损，且未因泡孔内部气体压力增大而破裂所形成的。反应混合物温度的提高决定着压力的形成。一氟三氯甲烷蒸发时会“冷却”反应混合物，从而延缓压力增高，直到泡孔壁变硬为止。

完全开孔的泡沫密度较低，通常小于20kg/m³。在反应过程中，温度和压力的迅速提高破坏了泡沫中的泡孔四壁所致。

确实会制出具有部分开孔和部分闭孔的泡沫，但在生产中却难以复制。此外，当进行测量时，一定程度的闭孔含量是可以模拟的，因为开孔泡沫有时对气体流动有很高的阻力。

遗憾的是，试验方法只能大致地区别出开孔和闭孔。但是，由于开孔数对其它性能如尺寸稳定性、导热性、透湿性和由于热循环而产生的长度变化都有很重要的影响。因此，对开孔数值是不能忽视的。另一方面，又不应该过分强调这些结果：由于这种测量还不足以灵敏到替代其它试验的程度。

6.3.5 导热性

应注意聚氨酯泡沫体具有极低的导热性。这种属性使得许多应用上都很经济。低的导热性是由于使用了一氟三氯甲烷（R11），在特殊情况下使用二氟二氯甲烷（R12）作为发泡剂。这种发泡剂具有若干功能：

它在蒸发过程中部分地吸收了反应热，导致形成闭孔结构；

它不大溶于聚合物中，而溶于液态反应混合物；

它只稍微通过泡孔壁扩散，因此仍部分地保留在泡孔之内。

R11和R12是导热性最低的泡孔气体（见表6-3）。泡沫的导热性是由下列若干因素综合而成的：泡孔内气体的导热性；泡孔材料的导热性；泡孔内气体的对流；热辐射。

表 6-3 在0℃时，泡孔内气体的导热系数

泡 孔 内 气 体	导 热 系 数 (W/mK)
空 气	0.0243
二 氧 化 碳	0.0148
一 氟 三 氯 甲 烷	0.0079
二 氟 二 氯 甲 烷	0.0085

只要泡沫体有微细的泡孔,导热性就主要依赖于第一和第二两种因素。由于对流而产生的导热性可忽略不计。泡孔结构对导热性的影响更大些。但泡孔聚合物的化学成分所起的作用则较小,因为它只占整个泡沫体积的3~6%。辐射作用只在密度小于30kg/m³时才需加以考虑,因为在这种情况下泡孔壁是很薄的。

6.3.5.1 密度的影响

当密度增大时,泡孔支撑结构的导热性就相应地提高(图6-26)。但是,这种导热性的提高不与密度增大成正比。聚合物越来越多地并入接合部位,因此,在30kg/m³到60kg/m³的密度范围内,导热性几乎没有变化。

6.3.5.2 泡孔气体的影响

在正常的密度范围内(30~60kg/m³),聚氨酯硬质泡沫的导热性主要取决于泡孔气体的成分。因此可以预料,高R11含量的泡沫具有特别低的导热性。但是,在几乎所有的情况

下,二氧化碳都是一种附加的发泡剂,能迅速地从泡沫中扩散出去。在这种情况下,泡孔内只保存着R11。由于气体的导热性基本上与压力无关,所以所有用R11发泡的泡沫都暂时具有几乎相同的初始导热系数值。

由于空气可溶于泡孔结构中,所以经过一段时期之后,空气就能扩散进入泡孔(见6.3.3)。泡孔内气体的导热性在与周围的空气达到平衡时,泡孔气体的导热系数可以用各个气体的局部分压力和导热系数来计算。从这点可以看出,配方中R11含量高对最终导热系数值有着明显地影响。

导热性随时间而提高^[22],这在热工技术上是非常重要的。各种实验室的研究和十多年的实际现场安装表明,导热系数并没有达到开孔泡沫所得到的值。其导热系数渐近达到大约0.025W/mK这一最终值。最终值较高是由于开孔较多或导热系数较高的气体占的比例较大所致。初始导热系数值越低,初始值与最终值之差就越大。

泡孔气体扩散的不同阶段,再次概述于表6-4中。

表 6-4 泡孔气体扩散的各阶段(参看图6-28)

与温度的关系	与泡孔的气体关系
<p>第一阶段(几小时) 导热性暂时降低到纯R11泡孔气体的水平,没有中间最大凝聚现象。</p>	<p>CO₂迅速向外扩散,但外部空气不能以相同速度扩散进泡孔内。</p>
<p>第二阶段(几月或几年) 导热性在逐步增高(在0~20℃和0~-30℃之间),中间最低点的温度保持不变,而中间最高点的温度稍有增高。</p>	<p>空气扩散进入泡孔内部,R11浓度基本上仍保持不变</p>
<p>第三阶段(几十年) 在0℃以上的线性温度范围内导热系数进一步增大,中间最低点的温度随时间而下降。在R11凝固的范围内,导热系数与温度的特征关系保持不变</p>	<p>在理论上,R11往外扩散速度很慢,尽管事实上是没有意义的</p>

如果希望测定对导热性的特定影响,测量技术就有一定的重要性。必须使用在扩散过程中已经达到平衡状态的泡沫样品。常需几年才能达到的扩散平衡,可以用在高温下置放的方

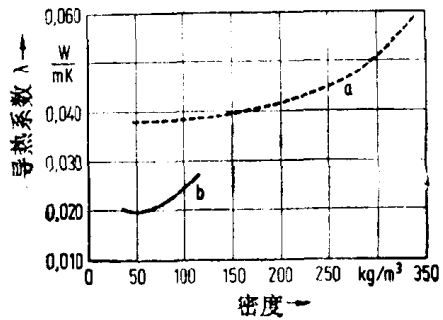


图 6-26 导热系数与密度的关系

法来加速 (图 6-27)。将温度提高到大约 50℃, 可以使平衡过程至少加快十倍。薄的泡沫板材 (20~30mm) 比厚泡沫板材的平衡过程要快些。

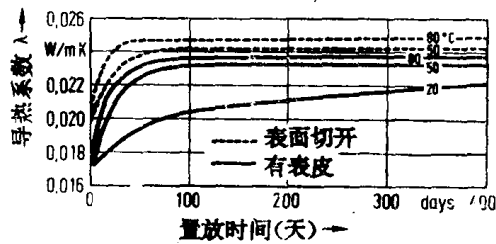


图 6-27 通过高温 (50℃ 和 80℃) 置放加速提高导热系数。泡沫易于扩散、模制板材尺寸为 300mm × 300mm × 30mm

在 -60℃ 之间的温度范围内, 用 R11 发泡剂的泡沫则出现反常现象。这是由于 R11 凝聚而造成的 (图 6-28)。因为只有气态部分才有助于热的传导, 更易导热的空气相对浓度增大了。当温度进一步降低时, 导热系数的曲线就朝向仅有空气的曲线方向上集中。

6.3.5.4 湿度的影响

如果想比较在各种温度下测量的导热系数, 常采用一个规律: 在 0~90℃ 之间, 温度每升高 10℃, 导热系数大约增大 0.001 W/mK。

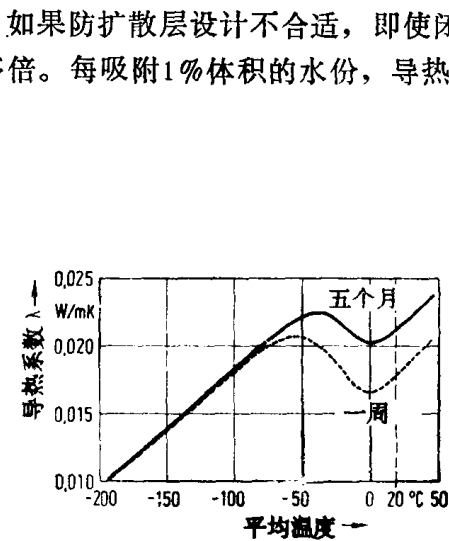


图 6-28 导热系数与温度的关系, 泡沫敞开扩散, 模制板厚度为 30mm

如果硬质泡沫表面覆盖一层防扩散层, 就不会出现平衡过程。泡孔内气体的原来成分仍保持不变, 并仍保持着低的初始导热系数。这一点在使用不渗透表面层时已得到证实。

只有金属表面层是不渗透的。铝箔只有在厚度大于 50μm 时才有效果。

6.3.5.3 温度的影响

当温度降低时, 泡孔内气体及泡沫体的导热系数几乎随之呈线性地降低。在 0℃ 到大约

-60℃ 之间的温度范围内, 用 R11 发泡剂的泡沫则出现反常现象。这是由于 R11 凝聚而造成的 (图 6-28)。因为只有气态部分才有助于热的传导, 更易导热的空气相对浓度增大了。当温度进一步降低时, 导热系数的曲线就朝向仅有空气的曲线方向上集中。

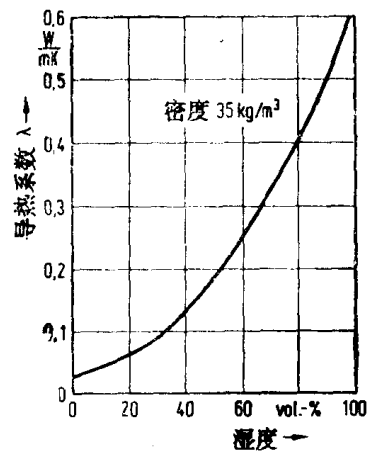


图 6-29 在 23℃ 下导热系数与湿度的关系

6.3.6 吸水性

水能以液态或气态渗入泡沫内。按照 DIN 53435 进行的切割试样的浸水试验得出 2~5% 体积吸水率, 它与实际现场应用并不完全相符。这可以很容易地加以验证, 几乎所有被吸附的水都含在切开的泡孔内。吸水性受到泡沫体的老化和水静液压的影响。意想不到的, 泡沫保持浸渍状态的时间对吸水性只稍有影响。因此建议, 在有水直接影响的那些场合下, 应对成品部件进行模拟实际使用条件的试验, 或者在实际工作条件下试验。

水蒸气能够扩散进入泡沫中。聚氨酯硬泡的水蒸气平衡与水分含量和周围空气的温度有

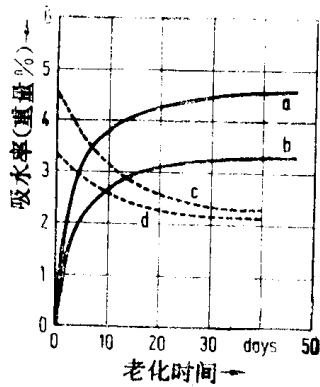


图 6-30 在20℃下硬质聚氨酯泡沫的水蒸气吸收率

a— 在100%相对湿度下置放；b— 在80%相对湿度下置放；c— 在100%相对湿度下预处理，在50%相对湿度下置放；d— 在80%相对湿度下预处理，在50%相对湿度下置放

关系，并且最高可以达到5%（重）（图6-30）。

如果水蒸气压力通过泡沫试样而下降，泡沫就能因水蒸气的扩散和冷凝而完全被浸透。这个问题尤其会出现在致冷设备上，因为水蒸气从温暖的一侧向冷的一侧扩散，并在冷的一侧冷凝和冻结。这一过程可以通过在绝热层温暖的一侧覆上一层防水蒸气扩散层来阻止。

对于建筑上所使用的湿度和热量计算要求按DIN 52615或DIN 53429测定水蒸气渗透值。30mm厚的硬质聚氨酯泡沫体的水蒸气渗透率为 $18 \sim 55 \text{g/m}^2 \times d$ ，由这个值计算出的抗扩散系数 μ 为50至150。

6.3.7 热膨胀系数

泡沫长度的可逆变化（见6.3.3）所起作用的机理与不可逆变化是相类似的。但是，这时泡沫并没损坏。在正常密度范围内的热膨胀系数介于 $50 \times 10^{-6}/\text{K}$ （密度大于 70kg/m^3 时）和 $100 \times 10^{-6}/\text{K}$ （密度为 30kg/m^3 时）之间。

6.3.8 耐化学性能

化学药品可能影响泡沫的性能。表6-5示出泡沫在20℃下暴露于各种化学药品20天所引

表 6-5 一些化学药品对硬质聚氨酯泡沫的影响(试样在20℃下暴露28天后)

化 学 药 品		体 积 变 化 (膨 胀 或 收 缩)
酸、碱、盐溶液	海水	——
	浓盐酸	—— 破坏
	10%盐酸	——
	浓硫酸	—— 破坏
	10%硫酸	——
	浓硝酸	—— 破坏
	10%硝酸	——
	浓氢氧化钠	——
	10%氢氧化钠	——
	浓氢氧化铵	——
	10%氢氧化铵	——
脂肪烃类	通用级汽油	—
	柴油	——
	矿物油	—
	普通汽油/苯=60/40	——
芳烃类	苯	——
	甲苯	——
	氯化苯	——
	苯乙烯单体	——

化 学 药 品		体 积 变 化 (膨 胀 或 收 缩)
其 它 溶 剂	乙 醇	12.5
	甲 醇	12.0
	丁 醇	10.5
	丙 酮	18.5
	乙酸乙酯	16.5
	三氯乙烯	14.5
	二氯甲烷	22.5
	二甲基甲酰胺	破坏
	R11	1.5
	图 解	0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 体 积 变 化 %

起的体积变化。这个值不代表其他温度、浓度和暴露时间的体积变化值。除了体积变化之外，其它性能也会发生变化。这类数据对泡沫应用是否重要，必须在工作条件下进行确定。

强酸强碱可以侵蚀聚氨酯硬质泡沫，引起化学降解。极性溶剂能使泡沫严重损坏。但是，泡沫只稍溶于这些溶剂。聚氨酯硬质泡沫在现已发现的大多数溶剂存在的情况下，例如在粘结剂、含沥青材料、木材防腐剂和密封剂中是稳定的。

泡沫还能经受含有增塑剂、燃油、矿物油、弱酸和弱碱物质突然侵蚀，以及机动车或工业腐蚀性污染物的作用。硬质聚氨酯泡沫不发霉，不腐烂，有不确定的气味，而在所研究过的主要工业应用中并没有生理上的危害。泡沫体在化学上是中性的。紫外线照射会使泡沫变黄，且随时间的推移表面逐渐变脆。

6.3.9 燃 烧 性 能

同所有的有机产品一样，以异氰酸酯为原料的硬质泡沫塑料也是可以燃烧的。开发工作的主要目标从一开始就是改善其阻燃性能。非反应性的添加剂属于“传统的”燃烧改性剂，它们在泡沫中或者起着填料的作用，或者溶于泡沫中。在这一类中还有带有反应基团的燃烧改性剂，它们构成泡孔结构的一部分。重大的进展是把聚异氰脲酸酯结构引进在大分子之中。

改善阻燃性的一些措施会对其它性能产生不利的影响。在极个别的情况下，必须允许一些性能，例如导热性、尺寸稳定性或与表面层的粘着性能会明显的下降。经验证明，在改善阻燃性的这些不同方法中没有哪一种比另一种更为优越。满足某种应用的技术要求上最好的折衷方法通常是把几种可能的阻燃方法配合起来使用。

燃烧性能的定量工作因有许多指导建筑工业的国家级试验方法和规范而复杂化。这就使同一种材料有各种不同的分级法^[23]。硬质聚氨酯泡沫常归入可燃材料里不太好的级别，而聚异氰脲酸酯泡沫通常纳入可燃建筑材料中最好的一种。在这两个极端级别之间的是可以用适当的现有燃烧改性剂而达到的中间级别（表6-6），这样就通常可以满足特定应用的需要。表6-6表明，按通常使用的习惯，当用不易燃表面层来保护泡沫免受快速燃烧的危害可使效果获得极大的改进。

表 6-6 含阻燃剂的硬质聚氨酯泡沫建筑材料的燃烧性能分级

	聚氨酯	带有面层如铝板、钢板、石棉水泥板或灰泥板的聚氨酯	聚异氰酸酯	带有面层如铝箔的聚异氰酸酯
德意志联邦共和国 DIN 4102	B2	B1	B2/B1	B1
比利时: Epiradiateur Overslag Box 试验	M4	M1	M2/M1	M1
法国: Epiradiateur PPF ^① —试验	III	I	II/I	
英国: BS476: 可燃性	M4	M1	M2/M1	M1
火焰传播 (I/i ₁) 表面蔓延	4	1	2-	1
荷兰: Uitbreiding Overslag	X	P	P	P
瑞士: 斯堪的纳维亚: Paneel 试验 (布朗箱与木材比较) Schlyter 跳火试验	44/34	<10/<10	12-20/7-10	5/近似3
美国: 隧道试验 ASTM-E 84 级别评定	IV	I	II (I)	I
	VI/V	I	II/I	I
	III	I	II/I	I
	II	V	V	V
	稍好	更好	更好	更好
	行	不行	不行	不行
	>500	≤25	25 (≤25)	≤25

①火焰传播性能。

6.4 生产方法与性能之间的关系

如果反应混合物能在常压下不受多大的限制而发泡，硬质聚氨酯泡沫可望获得最佳的物理性能。这种“自由发泡的泡沫”的泡孔结构所受干扰程度最小。为了满足这些要求，物料流动距离必须短、发泡速度也不能太快。各种用途的聚氨酯硬质泡沫所使用的不同生产方法，常常会出现流动距离长和限制反应流动的狭窄断面。下面各节将述及这些限制对物理性能的影响。

6.4.1 块状泡沫和连续生产的层压板

6.4.1.1 块状泡沫体

块状泡沫性能最接近自由发泡的泡沫体。如果用封闭式模具生产块状泡沫，产品完全是呈球状泡孔的各向同性泡沫，并且所有方向上的物理性能相同。如果使用敞口模生产就获得各向异性的泡孔结构，泡沫升起方向上比垂直于这个方向上的压缩强度要高。在块状泡沫生产中，可以观测到在泡沫中心部位的温度比较高，可升到 180°C (356°F)。结果，泡沫中心部位的密度通常比外层的低。表 6-7 示出不同燃烧性能和不同密度的硬质块状泡沫的物理性能^[26]。

6.4.1.2 连续生产的带有表面层的层压板

用带有硬质或软质表面层的聚氨酯泡沫的连续化生产法所制得的夹层板的弯曲强度和尺寸稳定性比硬泡本身要高得多。一个明显的实例是由硬质聚氨酯泡沫和钢板构成的夹层结构。具有这种夹层结构的复合板，能够承受一定的负荷，而没有粘合在一起的金属板-硬质

表 6-7 平頂发泡法连续生产的不同密度和不同可燃性级别的
的聚氨酯块状泡沫的性能^③

密度 (DIN 53420)	(kg/m ³)	32	50	90
压缩强度 II ^①	(MPa)	0.20	0.35	0.70
压缩强度 (DIN 53421) I ^②	(MPa)	0.11	0.20	0.60
拉伸强度 (DIN 53430)	(MPa)	0.20	0.27	0.90
扯断伸长率	(%)	4.0	5.2	5.0
弹性模量	(MPa)	6.2	6.5	29.2
尺寸稳定性 -30℃×3h	(%)	-0.3	-0.1	-0.1
(DIN 53431) +130℃×5h	(%)	+2	+0.5	+0.2
开孔率 (ASTM-D 1940-42 T)	(%)	9	12	8
k系数根据 DIN 52616	(W/mK)	0.021	0.021	0.027
可燃性试验: 烟囱试验 (DIN 4102)		B1/B2	—	—
小型燃烧器试验 (DIN 4102)		—	B2	B2
Epiradiateur 试验		M1/M2	M3	—
瑞士防火试验的分级		V	III	III

①平行于泡沫流动方向的压缩强度。

②垂直于泡沫流动方向的压缩强度。

③只能在最佳工作条件下, 用块状泡沫材料连续生产法才能获得上述较好的性能值。

聚氨酯泡沫复合板, 则不能承受负荷。

表面层对于复合建筑材料的燃烧性是极其重要的。满足DIN 4102B1级^①的复合材料可用满足DIN 4102B2级^②要求的泡沫和“不燃性的表面层”材料复合生产。相反, 用满足DIN 4102B1级^③要求的泡沫和一个可燃性的表面层材料制得的复合材料可能不大会满足DIN 4102的要求。

6.4.1.2.1 软质表面层

最常用的软质表面层是各种不同类型的纸、玻璃纤维织物和铝箔。泡沫与表面层粘合后, 比单纯泡沫板在长度和宽度方向上的尺寸稳定性要好。如果使用50μm或50μm以上的铝箔——被看作是防扩散层(参看6.3.5.4), 根据DIN 52612测量的初始k系数随时间延长所提高的程度就会降低到10%。因此, 对于在建筑工业中的应用, 如果所测量的值低于初始值的10%那么就可采用0.020W/mK(DIN 4108)的k系数。

6.4.1.2.2 单面硬质表面层

聚氨酯硬泡和单面硬质表面层相复合, 在欧洲的建筑工业中占据重要的地位。用细粒子板或灰泥板作表面层可生产出墙壁、天花板和地板用的绝热件。即使没有夹层板的效果, 这种板材的高刚性也有利于安装。如果细粒子板用长方形板条加固并在板条之间的空隙里填充泡沫就能制得能承受结构力的构件, 例如作为一种高跨比的屋顶构件, 见图6-31。这类构件可用于隔热结构材料、作为房屋的内表面也可作临时性屋顶覆盖层。

用类似方法制造的无机绝热材料和聚氨酯泡沫的复合构件, 只要安装适当, 就能兼具无机材料较好的防火性能和硬质聚氨酯泡沫的无与伦比的隔热效果。珍珠岩板或矿物纤维板同聚氨酯泡沫相复合, 由于具有良好的防火等级可用作轻质屋顶材料。

6.4.1.2.3 双面硬质表面层

如前所述(见6.4.2), 以金属板为表面层的三层夹层复合板的弯曲强度和扭曲强度比表

●仅符合德国分级法。

面层和泡沫本身要高得多。因此，用这种结构原理可以制造出高质量的屋顶和墙体的构件。这类建筑构件的优点是：具有优异的绝热性能；在低密度下具有高的强度；易于安装；燃烧危险性小；良好的耐天候性能。

聚氨酯泡沫夹层的厚度取决于承重和绝热的要求。在联邦德国，必须符合DIN 4108标准要求以及节能法和有关绝缘限度的规范(Wärmeschutz-Verordnung)。在板材厚度适当的情况下，这些要求也适用于“完全绝热的建筑物”(Vollwärmeschutz)。这意味着墙壁内侧的表面温度与室温之差不得超过3℃。

在静态条件下(图6-32的d曲线)，内表面温度可用下列公式计算：

$$t_{wi} = t_i - \frac{k}{\alpha_i} \cdot (t_i - t_a)$$

式中 t_{wi} ——墙壁的内表面温度(K)；
 t_i ——室内温度(K)；
 t_a ——室外温度(K)；
 k ——墙壁的传热系数(W/m²·K)；
 α_i ——墙壁内侧的传热系数(W/m²·K)。

所需的绝热层厚度(d_m)可用下式计算：

$$d_m = \frac{1}{k_{\text{所需的}}} \cdot \lambda$$

式中 λ ——绝热层的导热系数(W/m·K)。

热阻 $1/k$ 按“完全绝热建筑物”(Vollwärmeschutz)的准则计算。

在正常的室温条件下，构件的内表面上不大可能达到露点或冷凝。只有在极端条件下(高室温和高的相对湿度以及低的室外温度)，才可能冷凝。在这种情况下，必须使用较厚绝热层的构件。

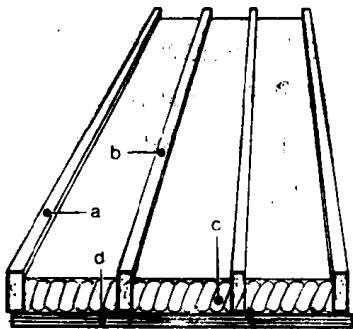


图 6-31 自撑式屋顶构件剖面图

a—软木条36/95mm b—软木条30/95mm
 c—聚氨酯绝缘层，厚60mm或75mm
 d—V100G细粒板(DIN68763)厚16mm

所需的热阻可用下公式计算：

$$\frac{1}{k(\text{所需的})} = \frac{1}{\alpha_i} \cdot \frac{t_i - t_a}{t_i - t_a}$$

式中 $1/k$ ——热阻(m²·K/W)；
 $1/\alpha_i$ ——墙壁内侧的传热系数(m²·K/W)；

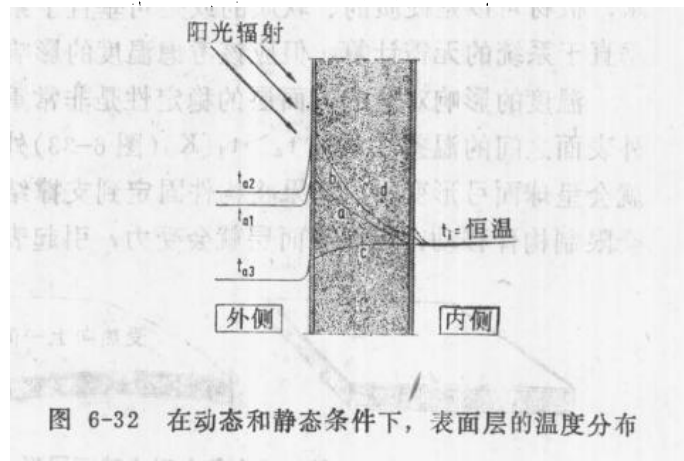


图 6-32 在动态和静态条件下，表面层的温度分布

- t_i ——室内温度(K);
- t_a ——室外温度(K);
- t_s ——内侧露点温度(K);
- λ ——绝热材料的导热系数(W/m·K)。

硬质聚氨酯泡沫可分类为下列导热性级别之一（发泡塑料作为绝热建筑材料，DIN 18164）。

- 020表示 $\lambda_z = 0.020 \text{ W/m}\cdot\text{K}$;
- 025表示 $\lambda_z = 0.025 \text{ W/m}\cdot\text{K}$;
- 030表示 $\lambda_z = 0.030 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。

λ_c 是由需要加以增补的DIN52612所得到的测量值加以计算。

如果把没有金属表面层和防水蒸气扩散层的复合构件用作建筑物的外表层，就必须估计构件内侧有冷凝的可能性。计算时，就应该考虑到材料里面水分的最高含量和全年的湿度平衡。这种平衡应该为正的：冬季里霜线上的水或冷凝的量不得大于夏季再向外侧扩散的量。聚氨酯硬泡的水分含量的增加应不超过20%重量份。使用涂层或者同时使用硬质表面层，则可降低水分从外侧渗入到泡沫里的数量。使用防水蒸汽扩散层如铝箔可阻止来自内侧的水份。如果使用没有防水蒸气扩散层的制件，冷的一侧就必须比热的一侧更易于扩散。

带金属表面层的夹层板材的弯曲强度不仅取决于表面层的材质，而且更取决于表面层的厚度和长度、瓦楞的深度和静态支撑方法（长期或短期应力）。当计算由于自重、负荷和雪的重量所产生的长期应力时，不必再加上泡沫夹层的自支承力。但是，聚氨酯硬泡必须满足一些最低限度的要求。只有达到下列数值，才能获得长期耐用的复合材料：粘着强度大于0.10MPa；泡沫密度大于38kg/m³；压缩强度大于0.15MPa。

为了静态计算和安全上的要求，必须考虑支撑的方法。将长度为2.5~12米的构件固定到支撑结构（横梁、桁架）上。这样就能得到一个连续而固定的板块。根据具体的安装要求，板材可以是硬质的、软质的或是可垂直于系统里可动的并对全系统有很大影响。通常，垂直于系统的无需计算，但应该考虑温度的影响。

温度的影响对薄的表面层的稳定性是非常重要的。外表面的颜色或者吸热性决定着内、外表面之间的温差。如果 $t_a > t_i$ [K] (图 6-33) 外表面层就会膨胀，因此没有支撑的夹层构件就会呈球面弓形变形。如果将构件固定到支撑结构上，在构件一面受热的情况下，固定件就会限制构件移动，因而表面层就会受力，引起表面层翘曲（图6-34）。

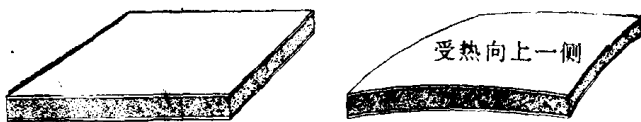


图 6-33 原来平整的复合件变形成球面弓形

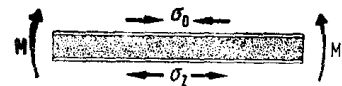


图 6-34 在表面层热的一侧有压缩应力，变形受阻（这里称弯曲力矩）

σ_c —压缩应力； σ_t —拉伸应力； M —弯曲力矩

为计算表面层的应力，可用下式求得其抗弯强度^[25]：

$$\sigma_K = 0.5 \cdot \sqrt{E_D \cdot E_S \cdot G_S}$$

式中 σ_K ——抗弯强度；
 E_D ——表面层的弹性模量；

E_s ——泡沫弹性模量;

G_s ——泡沫剪切模量。

例如: 钢板表面层 $E_D = 2.1 \times 10^5 \text{ N/mm}^2$

泡沫 $E_s = 7.0 \text{ N/mm}^2$

$G_s = 3.0 \text{ N/mm}^2$

$$\sigma_K = 0.5 \cdot \sqrt[3]{2.1 \times 10^5 \times 7 \times 3} = 82.0 \text{ N/mm}^2$$

温度的反复变化会引起表面层的断裂。因此, 在热带地区使用这种构件时, 当确定单个固定板材的长度时, 宁可参考其抗弯强度之比, 也不参考结构强度。

图6-35示出带有钢表面层的普通墙体构件的典型数据。表6-8(a)示出支撑架的允许距离。表6-8(b)示出了典型机械数据^[24]。

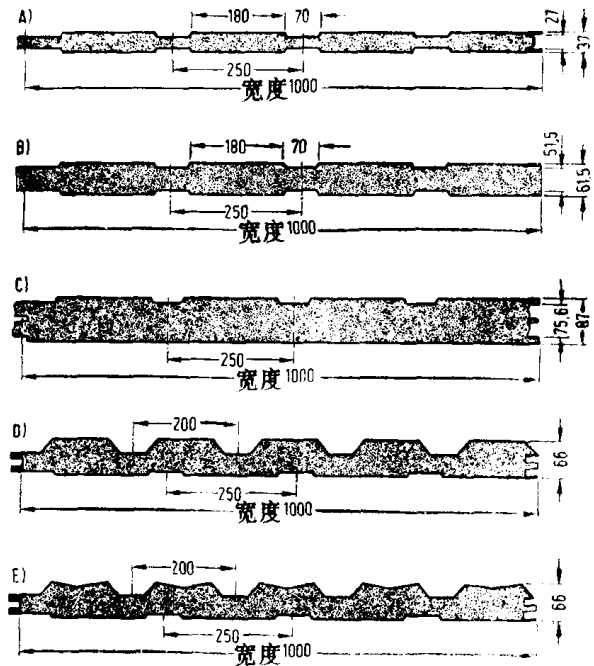


图 6-35 外墙构件 (单位: mm)

表 6-8(a) 保温墙构件的允许支撑距离 (m)

固定系统	建筑物高度 (m)	型 号				
		A	B	C	D	E
单跨梁	0~8	3.60	4.69	4.23	4.23	4.73
	8~20	2.84	3.71	3.34	3.34	3.74
	20~100	2.42	3.16	2.85	2.85	3.19
双跨梁	0~8	3.85	5.10	4.25	4.25	4.63
	8~20	3.04	3.03	3.35	3.35	3.66
	20~100	2.59	3.44	2.85	2.85	3.12

表 6-8(b) 外墙用的保温墙体构件

类 型	平均热阻 $1/A$ ($\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$)	平均传热 系数 K ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)	噪 音 表 减 R'_m (dB)	重 量 (kg/m^2)	构件最 大厚度 (mm)	钢 板 厚 度		可用长度范围 (m)
						F_1 (mm)	F_2 (mm)	
A	1.09	0.795	25	11.3	37	0.59	0.56	2.5~12
						0.59	0.59	
B	1.95	0.473	25	12.5	61.5	0.59	0.56	2.5~10
						0.59	0.59	
C	2.89	0.327	24	13.2	87	0.59	0.56	2.5~8
						0.59	0.59	
D	1.63	0.559	24	13.8	66	0.63	0.56	2.5~12
						0.63	0.59	
E	1.57	0.578	24	13.8	66	0.63	0.56	2.5~12
						0.63	0.59	

6.4.2 间歇法生产的聚氨酯夹层构件

间歇法生产的夹层板一般与连续化生产的板材大致相同。由于在间歇法生产中所需要的

物料流动距离较长而引起一些较小的差异，从而产生较大的各向异性 and 一定的密度分布差异。（见6.4.4）。以间歇法生产的带有填料如泡沫玻璃球和多孔陶土的板材，具有较高的密度、较好的机械性能和较好的防火性能，特别是具有一定的防火级别（见6.2.3.3）。

表 6-9 列出了“轻质聚氨酯混凝土”与用同样数量轻质混凝土所用原料制造的聚氨酯泡沫相比较的最重要性能。这些数据所涉及的产品，其填料是采用密集填充。填料的颗粒必须彼此相互支撑以得到最好的物理性能。

表 6-9 硬质聚氨酯泡沫和轻质聚氨酯混凝土的性能

试验法	硬质聚氨酯泡沫	多孔陶土颗粒 10~30 mm	泡沫玻璃 10~30 mm	轻质聚氨酯混凝土	
				多孔陶土	泡沫玻璃球
密度 (DIN 53420) (kg/m ³)	77			427 (350+77)	227 (150+77)
散重 (kg/m ³)		350	150		
压缩应力 (DIN 53421) (MPa)	0.3~0.5			1.4~2.0	0.6~0.9
弹性模量 (MPa) (由压缩试验测得)	10~14			65~100	40~47
导热系数 (在10℃平均温度下 DIN 52616) (W/m·K)	0.019			0.083	0.064
隔音效果 (无表面层的150mm墙体) (dB)	约20			约36	约31

官方根据调查结果“轻质聚氨酯混凝土”制的墙壁构件分类为：建筑构件W60和W90级（根据厚度）。

达到W60级的构件(60分钟燃烧额定值)由下列材料构成：用泡沫玻璃球填充的10cm厚“轻质聚氨酯混凝土”夹层材料，分隔用的钢框架和1.5mm厚的铝质表面层构成。12cm厚的同种构件的燃烧额定值为90分钟(DIN4102第3部分W90级建筑构件,类似于ASTM-E-119和BS-476的第8部分的级别)。

6.4.3 带有表面层的模塑构件

如果硬质聚氨酯泡沫是模塑的，模具的表面会影响物理性能和泡孔结构。沿着一个狭长的模塑泡沫制品测定压缩强度，可以证实流动距离对稳定性的影响：将2000×200×50mm³的模具，恰好用泡沫填满。密度用一种特别试验进行测定，所需的密度可能为40kg/m³。虽然在板材的整个长度上密度几乎相同，但压缩强度则逐渐下降，特别是沿平行于发泡方向测定的压缩强度（图6-36）。

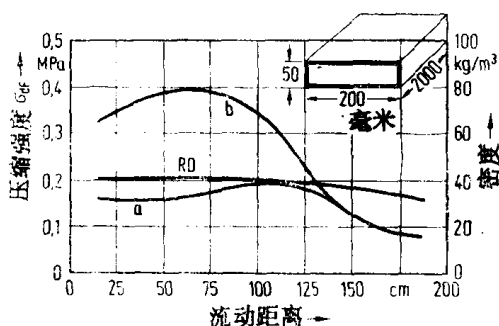


图 6-36 在模具刚好充满的情况下，压缩强度和密度与流动距离的关系
〔由于泡孔结构的各向异性非常大，故压缩强度变化很大(模温约20℃)〕 a—受力方向垂直于发泡方向；
b—受力方向平行于发泡方向

图6-38示出泡孔结构和物理性能是如何通过超量填充得以改善的。平行于发泡方向的压缩强度分布更均匀，而垂直于发泡方向的压缩强度有提高，各向异性降低而使垂直于发泡方

向的质量得到改善。因此，超量填充的泡沫可获得更好的性能。在这个试验里，如图6-37所示，模具温度大约为20℃，而图6-38则示出模温提高到40℃的影响，即使密度降低10%，也能得到相同的物理性能。加热模具和表面材料可以节约材料，因此常常采用这种方法。

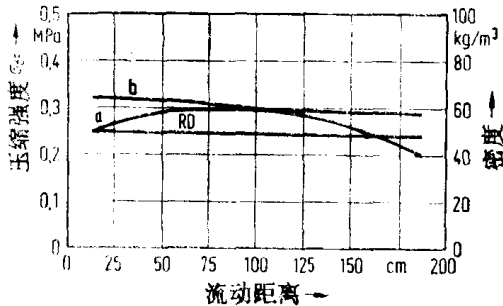


图 6-37 同图6-36，但过量填充约1.2倍，数值分布更均匀

a—受力方向垂直于发泡方向；
b—受力方向平行于发泡方向

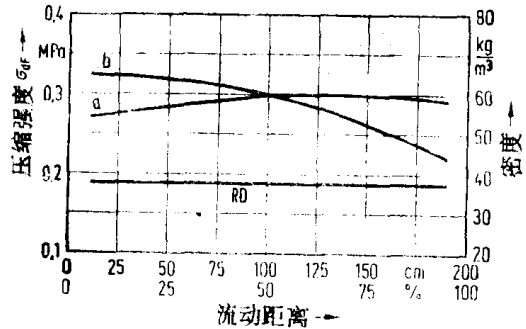


图 6-38 同图6-37，但模温为40~45℃，密度同图6-37，数据处于同一水平

a—受力方向垂直于发泡方向；
b—受力方向平行于发泡方向

大气压对发泡过程有很大影响。高纬度地区（如南非、墨西哥、秘鲁）工厂的生产经验证明：为了得到正常的产品，必须大幅度改变发泡剂的用量。

图6-39示出自由发泡密度取决于大气压的情况。如果为了节约原材料而来用尽可能低的密度来填满模具的话，绝不要忘记了这种关系，大气压的正常变化可能会对泡沫密度产生强烈的影响。

气压低会增大反应混合物的膨胀可能性。这是使得泡沫通过排气孔以及其他孔隙和裂缝泄漏的原因。材料的损失甚至可能大致无法保证尺寸稳定性，从而产生收缩的程度。为避免泡沫泄漏，对低气压必须采取弥补办法，采用减少配方里发泡剂 R11的用量而不能减少填充到模具内原材料总量的方法。大气压高时会使泡沫膨胀能力降低。结果，模具没有完全填满泡沫的超量填充也不足。在长流动距离的末端处，刚性下降也可能引起泡沫收缩。对于这个问题的最好补救办法是注入更多的聚氨酯反应混合物。

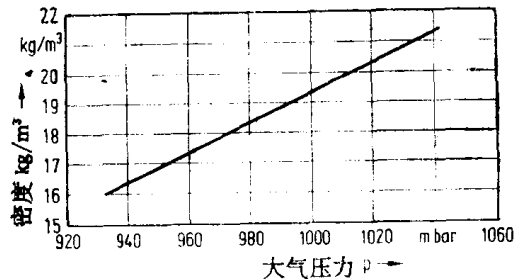


图 6-39 自由发泡密度与大气压力的关系

6.4.3.1 家用器具

向家用器具的空腔中填充物料发泡是特别困难的。在现代家用器具生产厂里，全部生产参数都要始终保持精确控制。采用先进工艺有可能生产出低密度的高质量泡沫。而冰箱和冷藏柜的质量要求是最高的。

对于这类泡沫产品，必须满足两个主要要求：必须具有优异的绝热性能和可用于受力的场合。对泡沫的这两个要求哪个更重要则因应用而异。如果绝热作用更重要，则泡沫的传热系数 k 应该尽可能地低。采用很低的密度会获得经济上的优点，只要有足够的尺寸稳定性，对粘着强度和机械稳定性就没有特殊的要求。

如果泡沫用作结构部件，为了获得所需的物理性能和特别好的粘着性能，就必须使用较高的密度。虽然表面层的粘着强度对于冰箱壳体的稳定性是很重要的，但它不是单独确定

的，当对整个家用器具进行检测时就会很容易地发现泡沫与壳体的分离程度。

对密度不存在最低的要求。都是由生产厂规定的。生产厂对不同的器具规定了不同的最低密度值。所要满足的最重要的技术要求是在高、低温条件下的尺寸稳定性。其他决定因素是壁厚、流动距离和填满空腔的难易程度。

表6-10列出了冰箱和冷藏柜所需的一些重要性能。为了进行质量控制，仅仅使用那些易于得到并对评价泡沫性能具有重要价值的测量值。常常要求测定整个壳体的密度分布。为了进行这项测量，仅使用无表皮层和去掉四边的内芯密度，以便制备出明确规定的试样。

表 6-10 冰箱和冷藏柜用泡沫的典型性能

总密度	由生产厂规定：通常最低值是 30kg/m^3 ，内芯密度为 27kg/m^3
收缩率	在 -30°C 下(24h) 体积变化 $<5\%$
压缩强度	0.1MPa
导热系数	$0.019\text{W/m}\cdot\text{K}$

通常测定这些试样在 -30°C 下的尺寸稳定性，并且所观测到的变化率不得大于 5% 。如果试样的内芯密度和尺寸稳定性在规定的限度之内，则所有其他性能也被认为是足够的了。

6.4.3.2 局部供热用的预制绝热管

为了间歇生产双壁聚氨酯绝热的管道，发泡用的反应混合物必须克服长达16米流动距离的难题。用高超量填充泡沫的方法，可弥补长距离上的性能损失。但总密度至少应为 80kg/m^3 ，芯部密度最小为 60kg/m^3 。

对这种应用来说，热稳定性是特别重要的。因此，如果泡沫连续地或只短期地受到热作用，则必须考虑这个问题。为了试验热稳定性，“Arbeitsgemeinschaft Industriebau”〔27〕颁发了如何在苛刻（超过最高使用温度 10°C ）条件下对老化的样品进行剪切试验的指南。把泡沫从管子上剪切下来的应力即是评定泡沫受热破坏程度的值。以这种老化后试验的力与用新样品所获的力进行比较。

用外推法能预测长期热稳定性：在这种应用中特种泡沫能在 140°C 下使用25年。短期使用温度可增高到 160°C ，但这会减少泡沫的寿命。

靠近内管的泡沫变色，只要粘着性能不受影响，质量就不会受影响。如果外管受到损伤，闭孔泡沫会阻滞水渗透。表6-11示出对泡沫的最低要求。

表 6-11 用聚氨酯泡沫绝热的套管最低要求（根据AGIQ 167）

芯部密度	$\geq 60\text{kg/m}^3$ （对于模塑体或因特殊结构而不必承重的系统则 $\geq 40\text{kg/m}^3$ ）
总体密度	$\geq 80\text{kg/m}^3$ （对于因特殊结构而绝热层不必承重的系统则 $\geq 55\text{kg/m}^3$ ）
压缩强度或10%变形下的压缩应力	径向 $\geq 0.3\text{MPa}$
内管和泡沫间剪切强度	$\geq 0.2\text{MPa}$
闭孔率	$\geq 88\%$
平均温 50°C 下的导热系数	$\leq 0.027\text{W/m}\cdot\text{K}$
吸水率	$\leq 10\%$ (b.w)
泡孔尺寸	平均直径 $\leq 0.4\text{mm}$

泡沫空隙率	肯定是种例外情况，在径向须不大于总绝热层厚度的2/3
在高于操作温度10℃以上热老化700小时之后的剪切强度。	比初始值最多降低50%

6.4.4 现场铸塑硬质聚氨酯泡沫塑料

现场生产硬质聚氨酯泡沫（见6.2.7）特别困难：泡沫往往必须流过复杂的模腔，因而不可能正常地充填。对制品加热非常困难，甚至天候也会使泡沫受到影响。相邻表面层的表面温度应高于15℃，并且必须完全干燥。

为了克服这些困难，应使用较高密度的泡沫。最低限度的要求列在“Abeitsgemeinschaft fiir Industrieban”的“推荐的实用指南”中，见表6-12^[28]。

聚氨酯泡沫与表面层之间的粘着强度应大致等于其拉伸强度，以便即使在温度变化的情况下仍能保证良好的粘接。为了改善粘着性，建议用涂料密封表面层。然而，温差为70~80℃时，这种应力可能高于泡沫的剪切强度或拉伸强度。在这种情况下，建议将泡沫层和表面层隔离开来。如果绝热层用于低温，泡沫就必须用不渗透的薄膜封闭起来。

泡沫必须满足特定的耐燃要求。在联邦德国，根据DIN 4102，泡沫至少达到建筑B2级的要求。通常规定，燃烧改性剂不得含卤素。这种产品会被渗透进入的水所水解，生成能使管道腐蚀的卤素离子。一般说来，完全避免含卤素的材料是不可能的，因为泡沫里含有获得良好传热系数 k 所需的一氟三氯甲烷。又因不能够排除吸水和渗水现象，所以管道的表面必须涂覆防腐涂料。这种涂料还可起增粘剂的作用。在这些应用中，泡沫和各种不同的物料相接触，因此，其抗各类化学药品性能是很重要的（见6.5）。

表 6-12 现场发泡聚氨酯泡沫的最低要求（根据DIN 18159）

密度	37kg/m ³ ，对于致冷装置则为40kg/m ³
压缩应力（10%变形时）	≥0.1MPa
导热系数（在10℃平均温度下置放六周后）	≤0.027W/m·K
在0.02MPa的应力和受热负荷下的尺寸稳定性 1) 在20℃下2天 2) 在100℃下2天 低温下的尺寸稳定性： 1) 20℃下24小时 2) -30℃下24小时	在(1)和(2)试验条件下的变化不得大于5% 在试验2)条件下老化后的所有三个方向上的尺寸与试验1)条件下的尺寸之差不得大于2%
尺寸稳定性：（均在室温） 1) 生产后20分钟 2) 生产24小时后	在1)和2)试验条件下的所有三个方向上的尺寸之差不得大于2%
在表面和在各泡沫层之间的粘着强度	如果在拉伸试验中，破坏发生在泡沫之间，即说明在表面和在各泡沫层之间具有足够的粘着强度
燃烧性	如果将现场铸塑泡沫分为B1或B2级，必须根据DIN 4102证实这种定性。

原则上，喷涂法最适于获得最佳的泡沫质量。由于流动距离很短，因此不象用模塑法那样使强度明显下降。恰当生产的喷涂泡沫没有空隙并且结构均匀，因而可以制得具有最高机

械性能的泡沫体。

一种特殊的现场铸塑泡沫是所谓单组分泡沫。就其泡沫的生产和固化而言，与双组分泡沫相比，其变量较少。它的具体性能列于表6-13。

表 6-13 完全固化的单组分泡沫性能

密度，依据R12的用量 (DIN 53420)	20~35 kg/m ³
压缩强度 (DIN 53421)	0.05~0.08MPa
拉伸强度 (DIN 53455)	0.1~0.13MPa
弯曲强度 (DIN 53423)	0.1~0.15MPa
扯断伸长率	10~25%
开孔率 (ASTM-D-1940-42 T)	20~30%
尺寸变化 (-30℃×3hr) (100℃×5hr)	0% 最大8%

单组分泡沫也常用于密封。用干燥、无灰尘和温度不太低的表面可以达到所需要的粘着强度。

6.5 硬质聚氨酯泡沫的应用

在过去的25年间，硬质聚氨酯泡沫的不同生产方法及其所获得的特殊性能已得到开发，并在各种不同领域里获得大量的应用。在这些应用中，这种硬质泡沫是单纯作为绝热材料或结构材料，或同时作为绝热和结构材料而使用的。和其它绝热材料(如聚氯乙烯泡沫、聚苯乙烯泡沫或聚乙烯泡沫)相比，其基本区别之一在于聚氨酯原料是液体的，并且在发泡过程中无需外加热量，因为其聚合反应是放热的。因此，在生产厂或生产现场，各种不同形状和容积的空腔容易充满。模塑品可用在发泡之前预先放到模具中的骨架材料来增强。为了获得更高的结构刚度或动态刚度，表面可用外加的玻璃纤维织物或羊毛类织物增强。

6.5.1 致冷技术及设备

当今，食品用船、火车和汽车远距离运输，因而需要一种综合冷藏箱系统。这一系统的组成部分有船、卡车和火车上的容器、搬运这些容器用的运载工具、大型冷库和冷藏陈列柜，最后是家用冰箱和冷藏柜。聚氨酯硬泡作为绝热材料用于致冷工业大约已有20年。可控生产技术以及原料和配方的不断改进，使得目前欧洲冰箱和冷藏柜基本上只用硬质聚氨酯泡沫作为绝热材料。

由于导热系数低和良好的机械性能，硬质泡沫与其他材料相比具有如下优点：易于生产和简化设计；所需要的厚度比较小；在给定的外部尺寸下，具有较高的可利用容积；材料用量较少；重量轻；合理生产。

6.5.1.1 冰箱和冷藏柜

硬质聚氨酯泡沫对于冷藏设备的重要意义是由于它作为绝热材料和结构元件的双重性。如下一些实例所示，说明绝热层的厚度可以减低到45%以下。

习惯上绝热冰箱的外部尺寸如图6-40所示，如果绝热层为50mm厚，则有150升的可用容积。如用硬质聚氨酯泡沫，厚度可减低到32mm可用容积可增加到180升，容积增加20%。

带有100mm厚普通绝热层的冷藏柜，可用容积约为330升。如果用硬质聚氨酯泡沫，绝热层厚度可减低到55mm，可用容积可增加到大约450升，容积增加35%。当设计冰箱时，一般都考虑到硬质聚氨酯泡沫的良好机械性能和坚韧性。金属板的厚度可以减小，因而重量也可以减轻。因为内层和外层仅用泡沫本身连接，所以没有热桥。由于聚氨酯硬泡具有自撑性能，因此甚至可以生产出仅装有一层铝箔作为防水汽扩散层的冰箱。

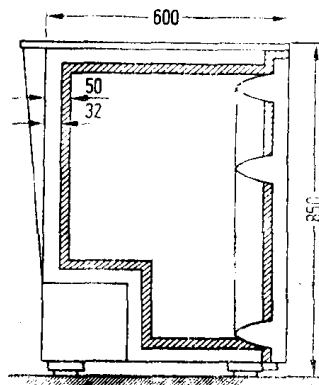


图 6-40 使用硬质聚氨酯泡沫所增加的有效容积

反应混合物料中所含的一氟三氯甲烷(R11)同冰箱壳体的不同材料相接触。在这里重要的是常常使用抗冲击聚苯乙烯制作冰箱的内衬和门的内衬，以及冷藏柜门的内壁。最常用的是能挤压和真空成型或注射模塑的苯乙烯和丁二烯共聚物。ABS热塑性塑料以及掺有PVC的聚合物，如果采用真空成型法，对于一氟三氯甲烷是十分稳定的。但是，抗冲聚苯乙烯则不稳定。在发泡过程中，这些材料与反应混合物中蒸发出来的一氟三氯甲烷短间接触。真空成型的抗冲聚苯乙烯部件，由于有内应力，可能破裂，特别是对于薄壁的部件。因此，真空成型时常常使复合部件，即抗冲聚苯乙烯用8/100mm厚的ABS或聚乙烯薄膜加以包覆。注模的壳体即使在棱角处厚度也相同，因此几乎没有内应力。因此，即使不用薄膜层包覆，R11也不会侵害这些表面。

泡沫与用于生产冰箱壳体材料的粘着强度在很大程度上取决于表面的类型。磷酸盐处理的金属片，即使不做特殊的处理，也能获得良好的粘着性能。据观测，在有涂层的金属板或涂覆铝的牛皮纸和热塑性塑料上通常都有足够的粘着强度。

6.5.1.2 商用陈列柜

为了生产陈列柜，把模塑表面层、折页、锁和密封条都放进模具里，空隙用反应混合物填充。发泡后，所有的部件都组装起来而制成成品。用这种方法通过改变表面层和泡沫密度可获得最大效益。

6.5.1.3 冷藏车和冷藏厢

聚氨酯硬质泡沫常用于冷藏车、火车车厢、冷藏厢和空调厢、和大型冷库的绝热材料。可采用两种方法进行生产。

第一种方法是，用高输出量的机器将泡沫填充到模具中。表面层和增强材料在发泡之前放到模具内（见6.2.3.2）。

第二种方法是，将表面层粘到泡沫板上。该法特别适用于与玻璃纤维增强聚酯树脂板层合（见6.2.3.1）。将制成的部件组装起来最后用于运输车辆。

冷藏厢的生产情景，为将预先装配的地板放钢框架里。侧壁由两块金属板构成，其空间用硬质聚氨酯泡沫填充；在带有金属板内壁的钢架上再装配金属板外壁。

6.5.1.4 冷藏库和大型冷库

高刚性和高稳定性的钢质表面层泡沫夹心板（见6.2.2.2和6.4.2.2）适合于制造冷却、冷冻、空调、发酵和熟化用的房屋构件。板宽60~120cm，厚6~18cm。榫舌和凹槽易于装配。板材用永久性弹性密封剂，以产生紧密连接而没有热量损失（图6-47~6-49）。

6.5.1.5 热水器

聚氨酯硬泡特别适用于绝热热水器以防止热量损失（见6.2.4.3）。发泡产生一个连续的绝热层，并且节省时间、原材料和劳动费用。

6.5.2 建 筑 工 业

由于缺乏合格人材、经费不足和向轻质结构材料方向发展的趋势，迫使建筑业开发新工艺和新材料。聚氨酯硬泡具有无与伦比低的传热系数 k 这一重要优点（见表6-14），成为这一应用领域里一种通用材料。

表 6-14 绝热材料厚度与绝热效率的关系

厚 度 mm	$\frac{W}{m \cdot K}$	0.019	0.030 ^①	0.040	0.050	0.055	0.060
110							
100							
90							
80							
70							
60							
50							
40							
30							
20							
10							

①硬质泡沫材料的导热系数值（测量值 λ_{10tr} ），是在282K和干燥（tr）条件下根据DIN 52612测定的。依据用这种测量方法所测得的数值，还必须加上校正系数。目前所得的数值都四舍五入为按DIN 4108所述的顺序排列的数字020/025/030等“计算值”。

聚氨酯硬泡被分类在最低的，因而是最好的等级。

6.5.2.1 绝热板材

平屋顶 在过去几十年中，平屋顶也愈来愈普及，适当的绝热材料变得愈发重要。良好的耐天候性能和极低的吸水率是必不可少的。绝热“保温屋顶”所用的材料应易于生产和安装。还要允许人在上面踏踩。表6-15示出按照联邦德国建筑规程，聚氨酯硬泡的传热系数 k 是如何影响平屋顶结构的。用硬质聚氨酯泡沫绝热的平屋顶，可使用无表面层的块状材料和有表面层的层压板切成的板材，后者是以油毡纸、沥青浸渍的牛皮纸、玻璃纤维织物、铝箔作为表面层而使用的。这类绝热板可用对接或者搭接的方式安装（见6.2.2.1和6.4.2.1）。

聚氨酯硬泡的一个特殊优点是它们可承受熔融沥青的热烫，它们可以短时间地放到200℃甚至250℃的沥青粘合剂中而不会使泡沫熔化。

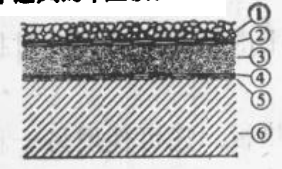
这种泡沫可长时间地承受比在屋顶上通常所遇到的更高的温度。因为大多数泡孔是闭孔的，因此不会吸附水。欧洲的一种特殊的绝热产品是绝热卷材。它由粘合在沥青油毛毡表面层上的带状硬质聚氨酯泡沫所构成。这种产品可以卷起来。如果粘到屋顶上，它可以形成无

缝的聚氨酯绝热层而沥青油毛毡则作为第一层。

通风屋顶 这种屋顶，在最上层屋面与真正的屋顶之间有一个可以通风的空间。绝热层放在屋面的上面并且必须是透气式的聚氨酯硬泡可以在若干点上粘接，也可以松散地安装。

表 6-15 各种屋顶结构的绝热值

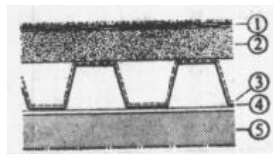
不通风的平屋顶:



- ① 砾石层
- ② 复合屋顶, 三层
- ③ 聚氨酯绝热层, 密度30kg/m³
- ④ 防水蒸气扩散层和补偿层
- ⑤ 沥青底涂层
- ⑥ 混凝土顶面

	厚度 d (cm)	计算值 λ_n W/m·K	计算值 d/λ_n $m^2 \cdot K/W$
②	1.0	0.16	0.062
③	7.0	0.03	2.333
④	0.5	0.16	0.031
⑥	18.0	2.03	0.089
热阻 $1/A$			$(m^2 \cdot K/W)$ 2.515
传热系数 $1/a_{1..}$			$(m^2 \cdot K/W)$ 0.170
热阻率 $1/k$			$(m^2 \cdot K/W)$ 2.685
总传热系数 k			$(W/m^2 \cdot K)$ 0.37

带有波纹型的钢质屋面:



- ① 复合屋顶板
- ② 聚氨酯绝热层
- ③ 沥青底涂层
- ④ 波纹型钢质屋面
- ⑤ 支撑结构

	厚度 d (cm)	计算值 λ_n W/m·K	计算值 d/λ_n $m^2 \cdot K/W$
①	1.0	0.16	0.062
②	8.0	0.030	2.667
热阻 $1/A$			$(m^2 \cdot K/W)$ 2.729
传热系数 $1/a_{1..}$			$(m^2 \cdot K/W)$ 0.17
热阻率 $1/k$			$(m^2 \cdot K/W)$ 2.899
总传热系数 k			$(W/m^2 \cdot K)$ 0.34

斜屋顶 斜屋顶是通风式的，并且是一户和多户住房的最通用的结构。为了最充分地利用空间，阁楼通常都建造成这种屋顶结构，它以后经过改造可作起居室。

如果离屋顶至少有4cm的空间供通风用，那么可将硬质聚氨酯泡沫板放在椽子之间。在老式建筑物里，聚氨酯硬泡板通常安装在里面(图6-41)。如果采用搭接法，则绝热板则可

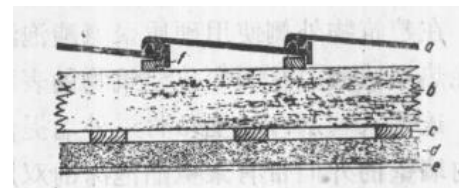


图 6-41 屋内聚氨酯绝热板的安装

a—瓦; b—椽子; c—软木条; d—聚氨酯绝热层;
e—屋内顶蓬; f—板条

部分地安装在椽子之间，部分地安装在屋内顶蓬的上面。

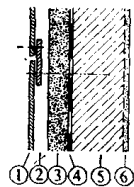
近几年来复合板受到特殊的重视。在这种情况下，细粒子板则为斜面顶的内层。

衬板条可钉到或粘到细粒子板上，使之与整体椽子一起形成承载构件。绝热层是在椽子之间发泡的。这种复合构件能为整个屋顶提供高的绝热值(构件的 k 值：用60mm厚的聚氨酯硬泡， $k_m=0.542\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ；用75mm厚的硬泡， $k_m=0.448\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)。将构件固定在横梁上并用椽子来代替劳动强度大的结构材料。屋顶内则是平滑精饰的表面。对接屋顶构件可涂上涂料或者包覆金属层。构件以6m以下的长度供货。

其他系统使用带有整体型板的铝箔表面层的绝热板。还可使用另一种绝热构件来制作外层，木质板条和绝热层。这些构件是固定在椽子上的。屋顶可以行走并且不透水。因此屋面瓦不一定在支撑结构完工之后立即铺放。还有其他一些带有聚氨酯硬泡的构件可以用来装使用，粒子板、灰泥板和板材作内表面的阁楼(表6-16)。

表 6-16 带有表面层的混凝土墙体

带有表面覆盖外层的混凝土墙壁



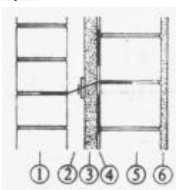
- ① 表面层构件
- ② 空气层
- ③ 聚氨酯绝热层 $R_d \geq 30 \text{ kg}/\text{m}^3$
- ④ 粘合剂层
- ⑤ 混凝土墙体 $\geq \text{B}25$
- ⑥ 混凝土腻子

	厚度 d cm	计算值 λ_R $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	计算值 d/λ_R $\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$
③	5.0	0.030	1.666
⑤	12.0	2.10	0.057
⑥	1.0	0.70	0.014
热阻 $1/A$			$\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 1.737
传热系数 $1/\alpha_{1..}$			$\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 0.17
热阻率 $1/k$			$\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ 1.907
总传热系数 k			$\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ 0.52

透气式表面层 这种建筑在墙壁与折叠板之间有一个通风空间，起控制热量和湿气的作。在建筑物外侧使用硬质聚氨酯泡沫绝热层能改善建筑物的热效率。用硬质聚氨酯泡沫可使绝热层减薄，从而简化建筑物的表面层结构，特别是对于门窗装饰(表6-16)。

透气式双层砖墙壁结构 外墙提供结构强度，保护居住者免遭天气的侵袭并使之舒适。在内墙壁的外面带有聚氨酯泡沫的双层墙壁能获得最佳的绝热效果。来自室内的湿气通过空气层排到室外。为了能透气，空气层必须在墙的底部和顶部与墙外空气连通。关于空气层的尺寸，可参看DIN1053--砖石墙的设计(见表6-17)。

表 6-17 两层砖墙壁



- ①土砖外墙 ②空气层 $d \geq 4\text{cm}$
- ③聚氨酯绝热层 $d \geq 30\text{kg/m}^3$
- ④粘合剂层 ⑤承重土砖内墙
- ⑥内灰泥层

	厚 度 d cm	计 算 值 $\frac{d}{\lambda_R}$ W/m.K	计 算 值 $\frac{d}{\lambda_R}$ $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$
①	11.5	0.99	0.116
②	4.0	—	0.200
③	3.0	0.030	1.000
④	17.5	0.99	0.170
⑤	1.5	0.70	0.021
热 传 系 数 总 传 系 数			$\frac{1}{A}$ $\frac{1}{\alpha_{1..}}$ $\frac{1}{k}$ h
			$\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 1.507 $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 0.17 $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 1.677 $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 0.60

单层砖墙墙壁(保温墙系统) 这类应用是, 将硬质聚氨酯泡沫板用特殊的粘合剂固定到清洁的墙壁上, 然后再贴覆织物增强的塑料涂层。其中一个优点是只要求沿接合处完全用粘合剂贴覆(图6-42和表6-18)。

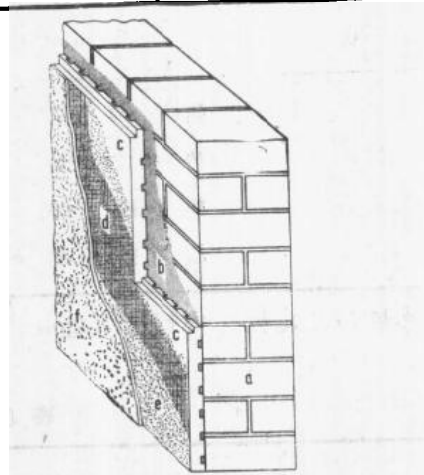
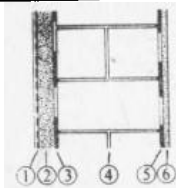


图 6-42 带有内侧绝热层的砖墙

- a—砌体; b—建筑用粘合剂; c—硬质聚氨酯泡沫
- d—玻璃纤维织物; e—内涂层; f—外涂层

表 6-18 带保温外墙层的砖墙

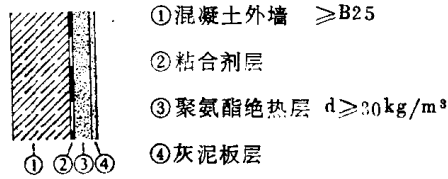


- ①玻璃纤维增强的塑料层
- ②聚氨酯绝热层 $d \geq 30\text{kg/m}^3$
- ③粘合剂层 ④砖 层
- ⑤粘合剂层 ⑥灰泥板

	厚 度 d cm	计 算 值 $\frac{d}{\lambda_R}$ W/m.K	计 算 值 $\frac{d}{\lambda_R}$ $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$
①	0.5	0.70	0.001
②	3.0	0.030	1.000
④	24.0	0.60	0.40
⑥	0.95	0.21	0.045
热 传 系 数 总 传 系 数			$\frac{1}{A}$ $\frac{1}{\alpha_{1..}}$ $\frac{1}{k}$ h
			$\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 1.452 $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 0.17 $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 1.622 $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 0.617

内墙 两种内墙是用灰泥板与2~3cm厚的聚氨酯硬泡隔绝的预绝缘干墙进行层合而获得的(表6-19)。

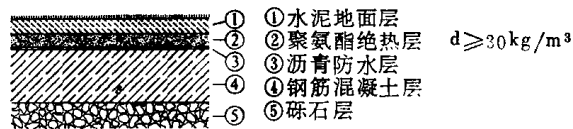
表 6-19 带有内绝热层的混凝土墙



	厚度 d cm	计算值 λ_R W/m·K	计算值 d/λ_R $\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$
①	14.0	2.10	0.067
③	4.0	0.030	1.333
④	0.95	0.21	0.045
热阻 $1/A$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 1.445
传热系数 $1/a_{1..}$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 0.17
热阻率 $1/k$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 1.615
总传热系数 k			$\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ 0.62

地板和天花板 使用聚氨酯硬泡可减少热量损失,地板仍能保持舒适的表面温度,见表6-20。

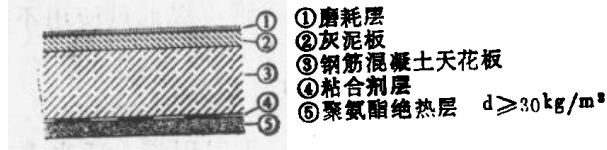
表 6-20 地下室地板



	厚度 d cm	计算值 λ_R W/m·K	计算值 d/λ_R $\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$
①	3.5	1.4	0.025
②	3.0	0.030	1.000
③	0.5	0.17	0.031
④	12.0	2.10	0.057
热阻 $1/A$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 1.112
传热系数 $1/a_{1..}$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 0.17
热阻率 $1/k$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 1.282
总传热系数 k			$\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ 0.78

地下室的天花板和最上层的地板都可用聚氨酯硬泡绝热，表6-21和表6-22。

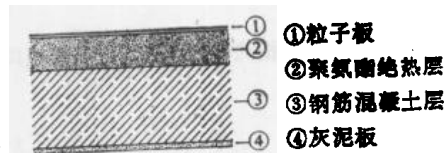
表 6-21 地下室天花板



	厚 度 d cm	计 算 值 λ_n W/m.K	计 算 值 d/ λ_n $\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$
②	3.5	1.2	0.03
③	16.0	2.10	0.076
⑤	3.0	0.030	1.000
热 阻 $1/A$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 1.105
传 热 系 数 $1/a_{1..}$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 0.34
热 阻 率 $1/k$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 1.445
总 传 热 系 数 k			$\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ 0.69

表 6-22 不住人阁楼下面的（可走人）顶层

天 花 板



	厚 度 d cm	计 算 值 λ_n W/m.K	计 算 值 d/ λ_n $\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$
①	1.5	0.17	0.088
②	7.0	0.030	2.333
③	16.0	2.10	0.076
④	1.5	0.70	0.021
热 阻 $1/A$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 2.520
导 热 系 数 $1/a_{1..}$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 0.26
热 阻 率 $1/k$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 2.78
总 传 热 系 数 k			$\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ 0.36

阳台和停车库的屋顶基本上是不透气的单层墙体结构。对于这类应用，绝热层必须有优异的机械性能。这些要求可以通过增加密度从而提高压缩强度来满足。

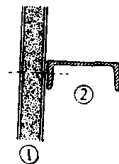
按照DIN53421和ISO-884测定的压缩强度值可达到 1.0N/m^2 。根据DIN4109规定，需要在上面行走或行驶车辆的屋顶，必须有高的隔音值。这可以通过使用不同刚性隔音材料的复合结构来达到。

6.5.2.2 夹层构件

夹层构件或带有硬质聚氨酯泡沫内芯的复合件，可以用带有适当表面层的模塑泡沫，或者将表面层粘贴到制成的泡沫上的方法来生产（见6.2.3.2和6.5.1.3）。下列各项标准对于表面层的选择都是重要的：涂覆方法、成本、稳定性、模塑的可能性、颜色、表面状态、物理性能、燃烧性能、耐候性与泡沫体的粘着性和泡沫夹层效果。重要的材料是电镀的、涂漆的、贴塑料面的或涂以搪瓷的钢板。它们广泛用于生产建造仓库或工业建筑、冷藏室和大型冷库、表面层和折合式车库门所用的复合构件（见6.4.2.3）。带玻璃纤维增强聚酯表面层的构件，常常用于冷却水箱、大型冷库和冷藏建筑。有时甚至也用ABS、PVC或PS板作为表面层。由粒子板、灰泥板或石棉制作的面层可用于表面层、屋顶和装配式房屋构件。

用于墙壁和表面层的金属夹层构件 钢铁工业界早就认识到预制的大型建筑构件的优点，并与化学工业界一起用硬质聚氨酯泡沫作为这些构件的夹层开发出他们各自的产品。这种与硬质聚氨酯泡沫的联用，业已在实践中证明其实用价值。这些预制墙体已在工业建筑、仓库、展览中心和其它建筑上已应用了几年，见表6-23。这些构件重量轻，跨度大，成本低，能高效率地快速组装，并且在低温下工作也不必中断。大批量生产能够保证建筑构件的尺寸公差恒定。为了快速装配，已开发出简易的防水密封连接技术。这种构件没有热桥，彼此配合精密，如图6-43和6-44所示。此外，生产带拐角构件也没有问题。

表 6-23 工业建筑用的夹层构件



①由两面有涂层中间有聚氨酯泡沫绝热层的波纹钢板组成的夹层构件。

②框 架

	厚 度 d cm	计 算 值 λ_R W/m·K	计 算 值 d/λ_R $\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$
①	5.15	0.025	2.06
	热 阻 $1/A$		$\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 2.06
	传 热 系 数 $1/\alpha_{1..}$		$\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 0.17
	热 阻 率 $1/k$		$\text{m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 2.23
	总 传 热 系 数 k		$\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ 0.45

屋顶用金属夹层构件 聚氨酯-金属夹层构件不仅能用于墙体，也可用于屋顶。高级的预制品安装速度快并且不受气候影响。通过使用不同厚度能满足各种绝热要求。波纹金属板的不同厚度和波纹的深度可根据结构要求来调节。构件的刚性由于使用了泡沫大大提高。因

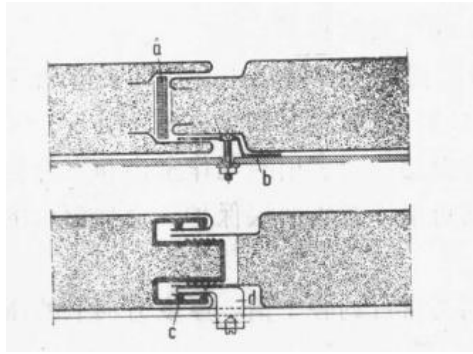


图 6-43 带有槽和榫舌的复合构件的接合部

a—密封用的异型材；b—装配到建筑物上；
c—PVC边缘异型材；d—底层上定位异型材

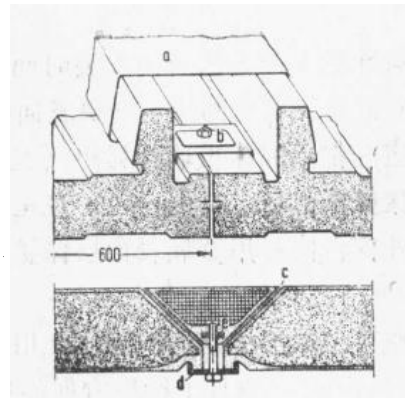


图 6-44 带有搭接连接件的复合构件的接合部

a—钢质表面层；b—装配到建筑物上；
c—密封垫材；d—型钢；e—层合型钢

此，桁架之间的距离可达7.5m。屋顶表面层具有很高的拉伸强度，弹性以及高反射能力。带有钢表面层的复合构件可以不透水蒸气，见图6-45。

这些轻质屋面用的复合材料能用混凝土、钢或木质横梁来支撑。因此，这种应用包括了各种类型的工业建筑，如厂房、储藏室、车间、冷藏库以及简单的住房。



图 6-45 “Thyssen-thermodach” 构件的断面

除了作墙壁和屋顶用之外，一些公司还提供预制仓库用的标准构件。

绝热的集装箱系统 根据集装箱的国际标准，已开发出了组合式绝热的集装箱式系统。例如，能用型钢制作的承载结构可以由天花板、地板和带有门、窗的墙壁制成集装箱。这些构件是以硬质聚氨酯泡沫为芯材，外侧包覆铝板而内侧为粒子板的夹层结构。

起初，这些可以象集装箱一样搬运的建筑物，原打算作建筑工业用的活动房和卫生间。也可将几个单元放在一起用作托儿所、办公室或急救站。

6.5.2.3 特种构件

卫生间墙壁、浴室 浴室的常规安装劳动强度极大。只有采取预制卫生间构件的工业化生产才是高效率。硬质聚氨酯泡沫作为芯材在这种应用中有重要的作用。

多孔混凝土或灰泥板作为内外两侧的表面层，或者玻璃纤维增强塑料层合板作为内层而粒子板作为外表面层。卫生管道、管件、电线、通风管和卫生间部分设备都可以安装在表面层之上，便于修整。其余的空间用泡沫填满。发泡压力由支撑模型来承受。结果由硬质聚氨酯泡沫支撑全部装置。如果有特殊的支撑件，则它们插在泡沫之中。

必要的话，内侧墙可以在以后用瓷砖或者PVC墙纸加以修饰。

用真空模塑方法制造的热塑性塑料或玻璃纤维增强的聚酯制作的淋浴地板必须加固，以承受使用者的体重。因此，安装和检查工程管路是困难的。

一种新的解决办法是使用涂以丙烯酸酯的ABS表面层和底层构成的层合结构。这两层构件在支撑模具内与硬质聚氨酯泡沫连接。这种自撑式淋浴地板可提供安装所需的空间。

窗台 在建筑工业中，为了寻求经济效果，导致了采用预制的混凝土部件，如整个墙体构件或窗户台。

混凝土窗台的脱模时间要长达3小时。这种窗台重量大，使运输成为重要因素。一个主要的缺点是预制的混凝土窗台会引起额外的热量损失。如果加热管道或调温装置安装在窗下，则传递进窗台的热量会直接传导到室外。用硬质聚氨酯泡沫制作的窗台可避免这些缺

点。这种特殊的生产方法可使安装时间比使用混凝土部件要短得多。

将反应混合物填充到装有金属表面层和增强金属丝网的支撑模具中。在许多情况下，填充泡沫的空间都用泡沫玻璃球衬垫（见6.2.3.3和6.4.3）。脱模时间为5~7分钟。

带有聚氨酯泡沫芯材的窗台，在室外都有金属表面层，或者用时间作室内和室外窗台。在这里，外窗台同样用金属表面层保护，而内窗台则可用任意表面层保护。这种窗台的生产长度可达6m。

用硬质聚氨酯泡沫制造的窗台比用混凝土制的同类窗台约轻十倍。厚度方向上的压缩强度约为 7.0kg/cm^2 ，垂直于厚度方向的压缩强度约为 8.2kg/cm^2 。

百页窗式的隔板和加热元件的特殊绝热室是其它聚氨酯类特种制品（图6-46）。

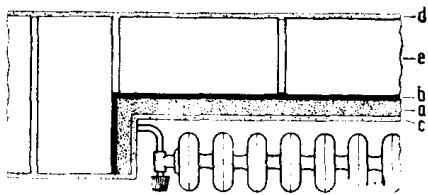


图 6-46 加热元件用的预制绝热室带有2cm厚的硬质聚氨酯绝热层
a—聚氨酯绝热层；b—粘合剂；c—灰泥层或涂层；d—外灰泥层；e—砌体

6.5.2.4 轻质聚氨酯混凝土

用多孔陶土粉末或直径为10~20mm的泡沫玻璃球生产轻质聚氨酯混凝土的方法及其性能在6.2.3.3和6.4.3中已经叙述过了。

其阻燃性能主要归功于这种大粒子的填料。填料的类型影响着阻燃性能。没有外表面层，用聚氨酯轻质混凝土制造的20cm厚的构件，在用多孔陶土或矿渣填料填充时，阻燃级

别为30分钟，而以泡沫玻璃球为填料时则为60分钟。这种差异是由于玻璃球在高温下熔融，从而保护了内部材料。但多孔陶土和矿渣则在暴露于火焰中时不再与泡沫接触。

非燃性的表面层，如石棉水泥或灰泥板，可改善阻燃性能（见6.4.3）。

用轻质聚氨酯混凝土制造的建筑构件尺寸可以很大。这种材料用作预制房屋的外墙和表面层已有好几年了，尤其是在法国。

6.5.2.5 带有整体绝热层的墙用砖块

各种不同能效法规，如联邦德国的“Wärmeschutzverordnung”，所需的绝热值，对采用低成本高效率墙体厚度，已接近于常规建筑材料的极限。增加一层绝热层，典型墙体绝热值可得到改善，但是，建筑工地的劳动量会增加。增加工资和要求缩短建筑时间就需要用更加低的成本高效率的方法来达到最佳的绝热效果。

采用具有整体硬质聚氨酯泡沫绝热层的建筑砌体能达到这种改进的目的，表6-24。特别

表 6-24 结构类型不同但总绝热效率相同的外墙施工顺序

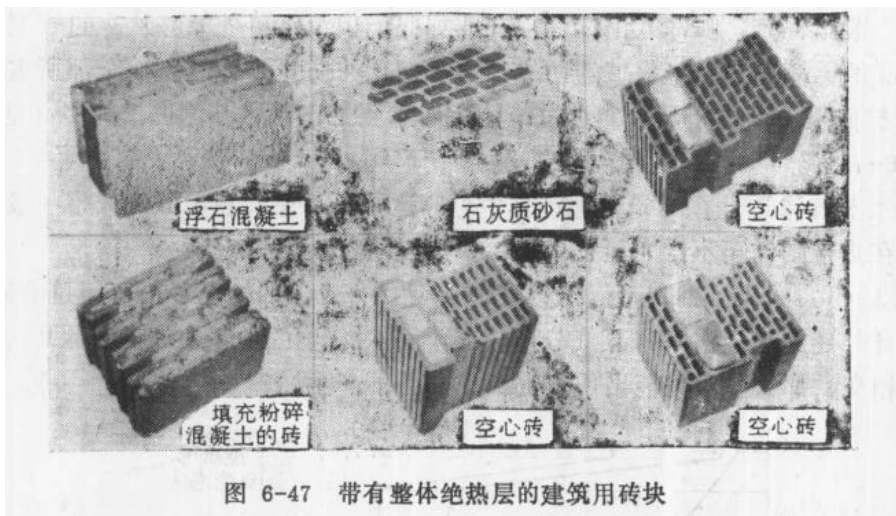
工 序	外绝热层“热表皮层”	外绝热层“通气的表面层”	中 间 绝 热 层	带整体聚氨酯绝热层的砖
1	砌外墙砖层	砌外墙砖层	砌支撑墙壁的砖层	砌墙砖层
2	贴合绝热层	钉表面层支撑结构	砌外覆盖层砖层	上灰泥层
3	修整外表面	贴合绝热层	加进绝热层注射液体聚氨酯	
4	镶嵌玻璃纤维织物	固定表面板	上灰泥层	
5	上灰泥层			

是使用带有大量空腔的或有连续绝热层的砖块。砖块生产厂用硬质聚氨酯泡沫反应混合物填入空腔内，物料在腔内发泡，并在中间粘稠状态期间同墙砖块相结合，形成坚固的结构单元和永久性的粘合。

根据绝热层的位置和尺寸，总的绝热值可提高60%。与建筑物内部的湿汽交换是有问题的，因为该系统便于扩散，因而任何湿汽都能逸出。露点是在绝热层的外侧。

建筑用砖块有很大的热容量。当冷却时，砖块就将热量均匀地分散在整个室内。如果在晚间关闭加热系统，房间冷却得也缓慢。所有常用的空心建筑砖块都能改制成带有整体绝热层的砖，图6-47。甚至砌墙用的或者用作天花板构件的特殊砖块也能很容易地用聚氨酯来绝热。

如果在两层砖墙之间有至少4cm厚的空间用绝热材料填充，就可制成具有优良绝热效果的外墙。这就是带有整体硬质聚氨酯泡沫绝热层的大型建筑用砖块的基本原理。



6.5.2.6 喷涂泡沫层

用喷涂方法有可能在水平的或垂直的表面，甚至在天花板上制得任意厚度的泡沫层（见6.2.7.1）。主要的应用是屋面和墙体的绝热，表6-25。这种方法的一个重要优点是密封和绝热是同时进行的，从而简化了屋面的建造。喷涂法现在对于旧建筑翻新屋面是越发重要了。对于工业建筑，过去通常只密封屋面，而不带有特殊的绝热层。这种屋顶现在可以用喷涂聚氨酯泡沫进行绝缘，因为它不用首先拆掉旧的屋顶而直接喷涂，图6-48。硬质聚氨酯泡沫当涂以外涂覆层时，具有耐天候性能。它还能抗火花和辐射热，如DIN 4102所述。

施工时，空气和表面层的温度在20℃以上特别适宜喷涂。苛刻的条件是低温。低温会严重地妨碍喷涂。被喷涂的基层表面温度不得低于+10℃，温度≥+15℃更好。表面层必须干燥，因为异氰酸酯与水反应会生成聚脲，从而使这些部位的粘着强度下降，泡沫开孔，泡沫固化不充分。施工时，相对湿度应低于70%。

因日光照射，硬质聚氨酯泡沫的表面会变成棕色，但是机械性能不受损害。要获得长期耐天候老化性能，则需要有防护涂层。适宜的防护层材料应具有良好的粘着性，加工性能，耐天候性能和低的燃烧性。

特殊结构 连接天窗、烟囱和屋顶进出口可以很容易地用喷涂泡沫法来进行。对不必喷涂的地方要用覆盖物遮上，以免喷溅上。如果两个建筑物是分开的，屋顶也应是分开的。如果对这两个建筑物只希望有很小的改动，则下列桥式接合的结构，证明是适宜的：接合部用一

条非固定放置的,约30cm的金属箔带遮住,然后再在上面喷涂泡沫覆盖为。喷出平整的表层,常常使用两种不同的密度,以防止在上面走动时损坏泡沫。主体泡沫的常用密度范围为

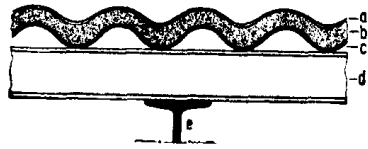


图 6-48 带有5cm厚(平均厚度)的喷涂泡沫层的波纹状石棉水泥屋顶

a—防紫外线层; b—聚氨酯喷涂泡沫现场喷涂密度=60±10kg/m³; c—波纹状的石棉水泥板; d—U型钢的檩条; e—桁架

30~40kg/m³,最上层10mm厚的泡沫密度为80kg/m³。这种方法的缺点是,在这两道工序中,必须使用发泡剂含量不同的多元醇混合物。因此,建议选用50~60kg/m³的单一密度,这种泡沫与上述泡沫系统一样,也能在上面走动。

建筑物理学简述 众所周知,普通的不透气平顶屋面,由于屋顶建筑方法所致,水蒸气不能从冷的一侧逸散。因此,在绝热层的里面要安装防水蒸气扩散层,以防止水蒸气在泡沫里聚集和冷凝。但是,喷涂式泡沫屋顶并非如此。由于水蒸气能够从冷的一侧向外扩散,所以不必在暖的一侧安装一个完整的防水蒸气扩散层来防止水冷凝。而全部所需的只是要具有轻微的防扩散阻力以防止从一侧渗进绝热层的水蒸气比从另一侧逸散的多(见Glaser扩散示意图,图6-49)。

涂层的水蒸气渗透性在建筑物理计算中也应该加以考虑。在中欧气候带一般需要可渗透的涂层;而在热带则需要不透水蒸气的涂层。

温度梯度(T)给定了饱和蒸汽压力(P_s),换言之,即给定了不可超过的最大水蒸气分压曲线。此外还给出了实际水蒸气分压(P_D)与相对湿度的关系曲线。如果P_D曲线不和P_s曲线相切或相交,那么就不可能出现水汽聚集从而不产生冷凝。

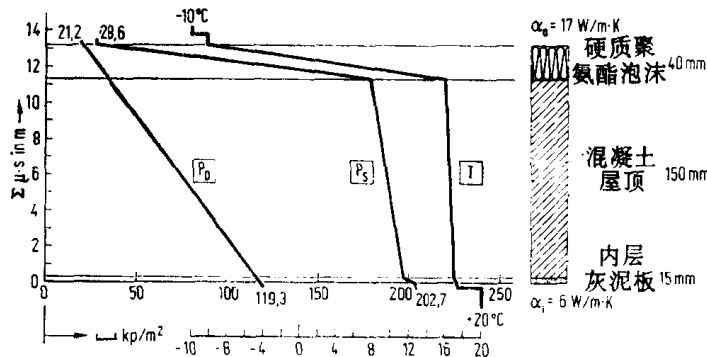


图 6-49 扩散示意图(根据Glaser)数据(冬季):

室内温度 $t_1 = 20^\circ\text{C}$; 相对湿度 $\varphi_1 = 50\%$;

室外温度 $t_2 = -10^\circ\text{C}$; 相对湿度 $\varphi_2 = 80\%$;

T—温度历程; P_s—饱和水蒸气压力; P_D—空气中的水蒸气压力

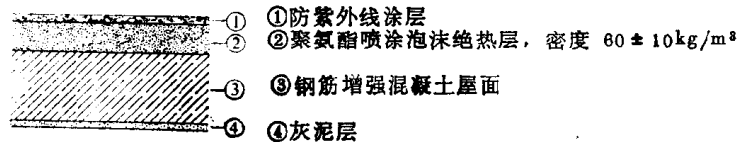
硬质聚氨酯泡沫的圆顶建筑 自然灾害后,人们短期居住的问题通常用帐篷来解决。但是,用聚氨酯泡沫建造应急掩体对于圆顶房屋的生产是极为有利的。将泡沫喷涂到用织物增强PVC制作并固定在转盘上的半圆形充气气球上,反应混合物立即开始发泡,约膨胀到原来体积的30倍,然后几秒钟内即固化。可喷涂几层泡沫层直至达到所需的厚度为止。把气球里的气放掉,将气球从泡沫上剥离开来,再将制成的圆顶房屋从转盘上取下,最后切出门、窗开孔。与帐篷不同,这种用硬质聚氨酯泡沫制造的应急圆顶建筑具有出色的绝热性能,良好的机械稳定性和优异的耐用性。整个生产装置,包括动力装置和压缩空气装置,重量仅为2.5吨,用一辆小卡车就能搬运。在几个天灾后生产的圆顶房屋直径约为5米。

6.5.2.7 压力容器包装的单组分泡沫

压力容器盛装的单组分聚氨酯泡沫，尤其适用于填充和密封建筑物的裂纹和孔隙见(6.2.7.2)。另一个大的应用领域是固定门框。除工业化应用的净容积达30升较大容器包装的产品外，还有1/2~1升的小包装产品以供个人使用。

单组分聚氨酯泡沫用湿空气固化，用二氟二氯甲烷(R12)发泡。为了生产预聚体，先将多元醇装入容器内，然后再加入异氰酸酯(聚MDI)并将容器封闭。加热到50~60℃偶尔地搅拌几下大约2小时之后反应就结束。冷却后再把发泡剂R12压入容器中。

表 6-25 带有喷涂泡沫的平顶屋面



	厚度 d cm	计算值 λ_R W/m·K	计算值 d/ λ_R $\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$
②	7.0	0.03	2.333
③	18.0	2.10	0.086
④	1.5	0.70	0.021
热阻 $1/A$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 2.44
传热系数 $1/a_{1..}$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 0.17
热阻率 $1/k$			$\text{m}^2 \cdot \text{K/W}$ 2.61
总传热系数 k			$\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ 0.38

相对湿度对固化时间的影响可见下表：

	相 对 湿 度		
	50 %	65 %	80 %
表面不粘时间 (分)	25	20	15
内部不粘时间 (分)	120	100	80
固化时间 (时)	12	10	8

6.5.3 绝热技术

6.5.3.1 管道绝热

输送冷、热介质的管线，如加热系统所用管线、工业用的冷、热管线和输油管线都必须绝热，以防止热量增高或热量损失。硬质聚氨酯泡沫可用不同的生产方式加以应用。

6.5.3.1.1 半圆管壳体和模塑件

使用特殊的切割机和切削机用块状泡沫生产壳体。通常先用块状泡沫材料锯成毛坯，然后按照尺寸将毛坯切割和切削成半圆形的管状泡沫件。当采用模塑发泡方法生产时，就能获得

封闭式表面结构的模塑管件。

根据不同的需要，壳体可用沥青毡、塑料薄膜或铝箔或金属片材来包覆。另一种方法是在连续化生产线上制造壳体（见6.2.6）。常常使用由完整的壳体切制成的半圆式壳体作为工业设备管线系统的绝热层。

为了绝热冷管道，所需的低水蒸气渗透性可用在外层铝箔里面发泡的方法来获得。为了绝热热管道，无外覆层的绝热即可满足要求。管道外壳体要非常适合于管线的转向。阀门、弯管接头和法兰可以用模塑件。这种模塑件可用模具发泡制得，也可用壳体裁切制得。壳体的安装方法类似于已知的用软木或矿棉制造壳体的方法。其优点是重量轻。聚氨酯壳体易于切割、调整和固定。无包覆层的绝热壳体通常在安装之后再在外表面上包覆以防护材料，如PVC薄膜。

6.5.3.1.2 预制绝热管道

常规建筑方式的城市供热系统，管道绝热施工在现场进行。“覆盖式沟道”这种程序劳动强度大并且难于控制。如果沟道灌水或者管道泄漏，绝热层就会完全失效。使用聚氨酯绝热的管道，发泡是在工厂进行的，在厂里发泡可以做到很均一（见6.2.5）另一优点是生产成本低而效率高。通过使用不透水蒸气的外覆层，整个系统在各个方向上都是密闭的。所生产的预制绝热管内径可达120mm，长度可达16米。管子在现场焊接，焊口处用两瓣半圆管壳或用现场发泡方法绝热，并且缠绕收缩薄膜来防水，这种工业化生产的加工方法在6.2.5中已有叙述。

预制绝热管即可用“复合绝热”，也可用“壳式绝热”方式制造。采用“复合绝热”方式，内、外管之间形成牢固的粘接（图6-50）。如果采用“壳式绝热”方式，内管能与绝热层相对活动。这是通过发泡前向内管上涂敷隔离剂方法达到的。同理在内管和聚氨酯绝热层之间会存有空隙。

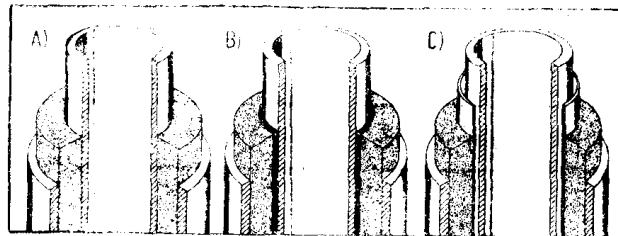


图 6-50 预制绝热管系统

A—复合绝热；B—带润滑层的复合绝热；
C—有筒状外壳的管中管系统，外套管与输送管同轴且
位于绝缘层上

城市供热系统面临着因温度变化而产生的热胀冷缩的问题。这种体系所用的材料具有不同的热膨胀系数。温度变化也很大（内部+140℃，外部-20℃）。因此，为了克服所产生的应力，必须使用特殊的补偿方法。

将管子装上补偿元件和固定点。为消除应力，补偿元件和固定点的数量和位置可以通过管子的最大允许应力、摩擦力和支管的位置来控制。基本上有两种可行的补偿方法：一种是“外补偿”方法主要用于复合体系。热膨胀时，整个管道系统就在砂床上滑动。内管和外管的粘合可使同心管道作为一个整体膨胀，外管和泡沫层的热膨胀要受抑制，因为内管的热膨胀要小很多。

如果在外管和内管之间没粘合，在内管和绝热层之间就会产生“内补偿”。带有隔离剂

的壳体绝热以及内管与绝热层之间有空隙的绝热就是如此，隔离剂将绝热层和内管隔开。因此，热应力就由内管的轴向运动得到补偿。外管在地下是不运动的。

管道系统的热运动可以用肘形管和弯头加以补偿。有些系统使用空心弯头，有一些系统则使用填有半软泡沫的弯头。由于泡沫有弹性，这种弯头随管子而运动。T形管用于连接主管道和支管道。

一般常用的壳体绝热方法是由一种普通的绝热方法改进而来的。外管同绝热层预制在一起。输送管是在外管安装好后插进去的。这种结构具有常规系统的优点而无其缺点。象水泥管一样，渗进的水可以排到最近的排水孔中。即使这种管道短期受雨水淹泡，聚氨酯绝热层仍能保持干燥。外管可用石棉-水泥或者塑料（例如PE或PVC）制造。内管常用浸有酚醛树脂的纸管、玻璃纤维增强塑料管或铝管制造。管子焊接处的绝热用两瓣半圆式壳体封闭，有时可在内管与金属板外模壳之间填充物料发泡，而外模壳一般都留在原处，不取下。

6.5.3.1.3 现场铸塑泡沫

现场铸塑发泡法成功地用于化学工业和石油工业中的低温管道的绝缘。在管子外面包覆镀锌金属薄板或薄铝板并安装上间隔圈形成不连续的环状空腔，向空腔内填充聚氨酯反应混合物，制成没有热桥的绝热层。如果间隔圈用预制的半圆式壳体制造的话，其效果尤佳。

这种方法用于直径大于10cm（4英寸）的管子。直径较小的管子常常使用多孔式的间隔圈，并将反应混合物逐步灌进去。法兰和阀门也可用这种方法隔绝。

现场铸塑泡沫特别适宜于绝缘温度非常低的管子，例如用于储存液化气、气体容器和氧气液化装置上用的管子。

6.5.3.2 贮罐的绝热

硬质聚氨酯泡沫可在很宽的温度范围内用于贮罐和运输罐的绝缘。由于生产方法和要求的不同，正常温度-30~约130℃的绝热方法和低温-30~约-200℃的绝热方法之间也有所不同。

6.5.3.2.1 正常温度范围

采用喷涂法或逐层发泡法涂覆硬质聚氨酯泡沫进行罐体绝热技术上是非常重要的，并且是成本低效率高。多层铸塑可以在被绝热物体和所涂覆的外覆层之间产生牢固的连接。对于冷藏贮罐需要有一层防水蒸气扩散层，而该层可与绝热层相结合。而喷涂法特别适用于所贮存物料的温度始终高于环境温度的贮罐。不需要用防水蒸气扩散层。但是，聚氨酯泡沫应涂以耐天候老化的涂料。

逐层铸塑（见6.2.3）特别适合于垂直的或弯曲的表面体。外模，即化学工业中常用的金属板模型，是从底部向上分段设置并逐层发泡的，如球罐表面的绝热层。

罐体和泡沫的温度至少应为15℃。为了获得均匀的下一层，反应混合物的均匀铸塑是重要的。如果反应混合物铸塑到一个不平整的表面上则物料就会向最凹处流动，在那里会产生极高的发泡反应最后出现孔洞。这种缺点可以通过沫状发泡方法来克服。乳白的反应混合物不能流动，能产生厚度更均匀的泡沫。这种方法所使用的设备比铸塑法稍贵些：二氟二氯甲烷必须用另一个计量泵计量后再送入混合头。

圆柱形和球形容器的如果没有太多的法兰、或管子的连接点，那么喷涂泡沫绝热层（见6.2.7.1）就可以不用脚手架来进行。为此，就要用一种能够引导混合头作垂直或周向活动的装置。这样涂覆的绝热层厚度在10~20mm之间；前一层喷涂后可以马上涂覆下一层。厚度超过50mm时，可能需要等到泡沫放热部分消散之后才能再喷下一层。如果等候的时间太

长，比如一个晚上，则会对层与层之间的粘接强度产生不利的影响。

手工喷涂需要有熟练的技巧。涂覆不均匀会使泡沫厚度不同和出现空穴。这种方法应该限用在厚度小于150mm的涂覆场合。即使最好的作业也会使50mm厚的泡沫，产生大约10%的公差。

建议喷涂法不要用于低温场合，因为在喷涂泡沫的表面上铺放金属防水蒸气扩散层是很困难的。

6.5.3.2.2 低温范围

对于非常低温度（低于 -30°C ），硬质聚氨酯泡沫是一种可靠的绝热材料。同时，内部绝热已经被证明是一种在技术上令人感兴趣的解决办法。这种方法是绝热液态丙烷（常压 -45°C ）所用容器的最新方法，但对于液态天然气（ -160°C ）所用容器，这种方法仅在特殊场合下使用。

内部绝热 硬质聚氨酯泡沫能耐受脂肪族烃的作用。使用一种甚至在低温下也不会收缩或破裂的绝热材料，就有可能使用普通钢来制造处于环境温度下能承受负荷的罐体外壳。否则，罐体就必须使用在极低温度下仍能保持韧性的特种钢材。为了提供高质量的内部绝热层，特别开发的泡沫能与外罐体粘合可阻止内部绝热层受冷收缩。在弯曲表面上，径向力被加到切线方向的分力上，这两者泡沫都必须适应，因此泡沫需要有高的伸长率和足够的强度。只有用喷涂方法才能获得均匀和细小的泡孔结构。泡沫的机械性能必须足以经受得住容器内物料的静压力，特别是底部的材料。如果泡沫有一定的蒸气渗透性，气体就会在泡孔内冷凝。如果将容器排空并迅速加热，这种冷凝的气体就有可能破坏某些部位上泡沫的泡孔。

外部绝热 用硬质聚氨酯泡沫作外绝热层的液化天然气贮罐已经证实可安全使用若干年。

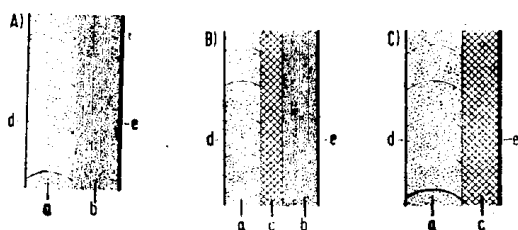


图 6-51 罐体绝热层的几种可能并用方法

A) 喷涂-多层铸塑法: a—逐层铸塑泡沫;

b—喷涂泡沫; d—外金属板; e—内罐体

B) 喷涂-纤维织物-铸塑法: a—逐层铸塑泡沫;

b—喷涂泡沫; c—纤维织物层

C) 逐层铸塑-纤维织物法: a—逐层铸塑泡沫; c—纤维织物层

乙烯罐五年后的平均传热系数，用蒸发速率测定为 $0.021\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。要得到低温所需要的大于200mm厚的绝热层，常常把喷涂法同逐层浇铸法或纤维绝热层结合起来使用，见图6-51。

使用喷涂泡沫和现场浇铸泡沫并用方法时，喷涂泡沫涂覆在必须承受较高应力的低温侧。在绝热层的关键部位上，喷涂泡沫与铸塑泡沫之间的界面位于绝热层的中部。特殊的技术能确保与外金属壳体完全分离。

用喷涂泡沫和无机纤维绝热层并用的方法能获得较大的厚度，无需与金属外壳相分离。无机纤维可部分地承受热收缩和机械应力。对于大的温度变化，这种绝热层不太适用，因为罐体的“呼吸”作用会使湿气聚集在绝热层中。

当无机纤维和铸塑泡沫并用时，如果泡沫冷却就会在无机纤维绝热层上收缩。因为泡沫粘合在外金属壳体上；所以，在液化石油气的温度范围内，泡沫能够承受所产生的应力。

在这里，罐体和外部金属板之间的连接也被阻断，但由于金属板与泡沫之间相互粘合有足够的抗扩散能力。

6.5.4 汽车工业

汽车工业用硬质聚氨酯泡沫作为车顶内衬和空腔填充泡沫。

6.5.4.1 内部衬里

汽车的内衬可以使用特殊的热成型泡沫板。这种材料与传统材料比，具有不同的特性。分子的特殊线性结构与一些硬链段相结合形成部分热塑性性能。从剪切模量坐标图可以看出，这种材料的特殊热性能可与典型的硬质聚氨酯泡沫相比较。“热塑性”泡沫可热成型或真空成型，但是它仍具有相当高的热稳定性。作为这方面应用的板材是用块状泡沫体切割而成或用层压机生产，宽可达1.3m，厚10~40mm，密度为50~80kg/m³。它们与软泡或玻璃纤维织物一起用作车体两面的表面层，或者将这两种能产生特殊增强作用的表面层相结合作特殊应用，图6-52。

成品用半自动或全自动的设备生产。将板材送进多层加热器上，加热到模塑温度200℃左右。加热是用热空气烘箱、红外线或接触式加热方法进行。由于加热比热成型需要更多的时间，因此建议采用多段加热器。加热后，将板材放进模压机压板之间的模具内。模压力在5kg/cm²以下，图6-53。

脱模时间取决于制品的厚度、密度、热稳定性和几何形状，特别是取决于模具的传热性能。对厚度为20mm、密度为50kg/m³的板材，用其模塑成大约100mm厚的制品，脱模时间约为40秒。

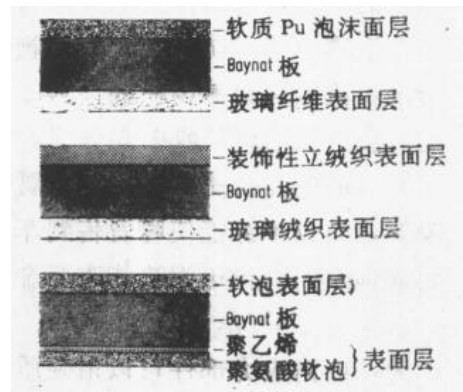


图 6-52 可能实现的复合方式

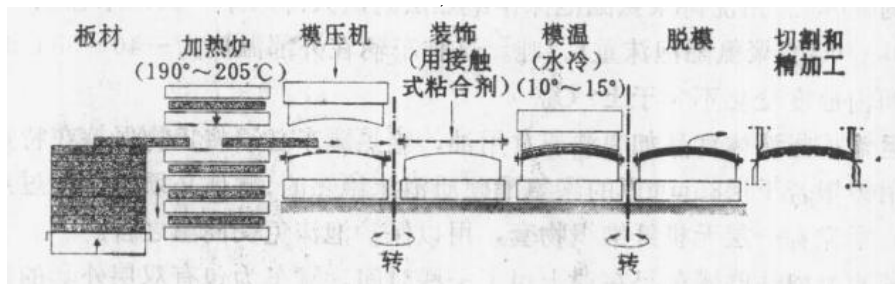


图 6-53 热成型硬泡的生产流程

热成型制件应该带有装饰表面以便用作内衬。这种修饰性表面料可以在成型之前或之后过程中贴覆。成型之前一般用热塑性薄膜、耐高温织物（薄膜、织物、聚乙烯凝胶涂层）；成型之后用薄膜、织物或绒屑。为经济起见（节省原料，便于改变装饰、精致的表面），贴覆最好在成型过程中进行。对于变形大的材料，装饰材料必须用真空将其保持在模具中。有时甚至需用热模压成型。这可以用特殊装置或用模本身在模压之前完成。这些装饰性热塑性材料或织物表面层用热熔粘合剂贴合固定。

在许多情况下需要将装饰材料包边，这可以在成型过程中用倒边角滑块或者在成型之后将装饰材料弯折来完成。

热塑性泡沫的性能可根据应用的要求做一定程度的调节。根据成品的加工成型的程度和

厚度不同选用不同类型的材料。这种泡沫的主要应用是,镶嵌式可具有不同厚度的车顶内衬。由于其重量轻、设计灵活、带有装饰表面,采用镶嵌法替代粘合法而使安装简易而迅速,在110℃以下具有热稳定性,并且也改善了汽车内部的安全性,能满足汽车工业的要求,见图6-92。

6.5.4.2 空腔发泡

从六十年代开始,车体空腔就用硬质聚氨酯泡沫填充。这种方法使得难以施工的部位也能防止腐蚀。用聚氨酯硬质泡沫密封空腔,特别是用于纵向导板中可降低车内噪音。发动机罩和车箱盖的刚性可以通过发泡支撑得到改善。

沫状发泡通常用于防止反应混合物通过小孔泄漏(见6.2)。离开混合头的反应混合物有乳状稠度,因而可以减少渗漏。为了获得最佳粘合强度建议在涂漆后立即发泡,否则涂层固化的同时会产生泡沫的收缩和分层。

汽车的有些空腔会受到水和盐的腐蚀。用泡沫填满这些空隙,能阻止盐水进入内部。为了减低噪音,可以绝缘能使噪音传到车内的空腔。典型例子是车身的A或C立柱,它们可以用泡沫可靠地封闭。由于泡沫能改变金属板的震动,可将声音的频率改变到不那么令人烦恼的程度。

车体的一些高应力部件可以用硬质聚氨酯泡沫增强。典型而经济的解决办法是增强安装有把手的发动机罩和车厢盖。

6.5.5 运输工业

在运输领域里,聚氨酯硬泡可用于隔冷和隔热以及用作结构材料。

6.5.5.1 冷藏车

由于硬质聚氨酯泡沫比普通绝热材料的绝热性能好,所以绝热层厚度可以比普通材料减薄50%,从而有可能增大铁路或公路冷藏车的内部容积并减轻重量。一辆13m³的冷藏车,重量可减少大约500kg。用浇铸聚氨酯泡沫作绝热层的最大冷藏车,长18米总重100吨,所用密度为32~320kg/m³的聚氨酯泡沫重1.7吨。这种车辆在外部温度为-40~55℃时运送70吨货物,5天时间内温度变化不大于±2℃。

特别是运输一些液体食品如啤酒或食用油,绝热罐车必须将货物保持在特定的温度下。这种罐车是用铸塑若干层85mm厚的聚氨酯硬质泡沫绝热的,罐体必须经常用过热蒸汽清洗,因此内套外面紧靠着一层无机纤维织物套,用以保护泡沫免受高温之害。

运输啤酒的大型铁路罐车已在瑞士用了一些时间。罐车为包有双层外套的铝罐,容量为54000升。铝罐安装在瑞士联邦铁路的普通八辆车底盘上。泡沫是在罐体用其他方法制成后通过开孔注入外套层之间的。值得指出的是,外套层中的内层几乎只用聚氨酯硬质泡沫来支撑。在各个位置上泡沫的承载能力是通过增大泡沫密度来提高的。用铁路罐车运输啤酒比用装载在冷藏车中的容器或瓶子(装在板条箱中)运输要经济得多,因为净载重量可由12.5%(用啤酒瓶装箱的冷藏车)或44%(用容器装运的平板车)提高到67.5%。

6.5.5.2 特殊产品的绝热运输

湿矿石如果在0℃以下运输就会冻结,因此在卸车和再运输到高炉时就遇到一系列问题,矿石也必须融化,这就要增加费用。向铁路运输罐车的外侧喷涂聚氨酯硬泡可以延迟矿石冻结。为制造车箱现场喷绝热层则是另一种应用。

另外的实例是向西伯利亚运输过磷酸用的铁路罐车。这种运输罐用聚氨酯硬泡绝热。在

90℃下灌入的过磷酸，经过30天运输之后，温度冷却到不低于45℃。这一温度是泵吸的下限温度。

6.5.5.3 大篷车和活动房屋

这一领域的趋势是向更大的单元和更舒适的方向发展。用硬质聚氨酯泡沫作芯材玻璃纤维增强的聚酯为设计者提供了更为经济的解决方法。带有密度为45kg/m³的泡沫复合材料能生产出自撑性好、抗扭曲的夹层结构。

6.5.6 造船工业

6.5.6.1 空腔发泡

从七十年代初以来，美国一直用硬质聚氨酯泡沫使老式驳船不下沉。在船坞上将硬质泡沫填充在漏水驳船船体的内外壁之间，使之不漏水。这样可使驳船的使用寿命延长大约5年。因为不需要连续往外抽水，可减少经营费用。

6.5.6.2 渔船冷藏舱的绝热

渔船用聚氨酯硬泡绝热是有益的，因为可以减少冷却用的冰。与使用普通的绝热材料相比，使用聚氨酯硬质泡沫在通常的绝热层厚度下，可以用较小规格的致冷机，因此可以增加有效载荷。通过使用这种较好的绝热材料，船的有效范围可以扩大，在海中的作业时间也可以延长。

由于泡沫能够和任何木料牢固粘合，因此可以使用较薄的木板，特别是在船的内壁上，因而可以减轻船体重量。起始造价虽然较高，但几年后就可以由这些优点得以补偿。

6.5.6.3 建造小船艇

帆船可用特殊方法用抗高应力的夹层构件制造。具有特制结构的表面层，以及高的发泡压力，会使界面的硬质泡沫内芯致密，从而产生极大的粘着强度。这种构件具有与众不同的船体和结构组件所需的刚性。

6.5.7 包装工业

除了软质聚氨酯泡沫外，半硬质和硬质聚氨酯也能够用于包装，特别是用于易碎货物的包装。这种泡沫必须消散由跌落或碰撞所引起的大量能量。泡沫的压缩会延长货物减速的距离和时间。

6.5.7.1 直接封装

采用直接封装法，将液体反应混合物倒入运输纸板箱内，所包装的物品用泡沫包起来，从而受到保护。这种包装法适用于任何形状的货物，是一种简单的逐个包装方法。因为在所包装的货物和纸板盒之间有致密填充的泡沫，所以这种方法能保证安全的粘合（固定）和坚固的支撑。因此不需要昂贵的木质运输包装箱。由于用硬质泡沫增强，常常选用瓦楞纸板来代替木板作为包装箱外壁，图6-54示出直接封装法的各个工序。从A到F各工序在不到两分钟之内就能完成。这样包装之后即可装运。制成两个半壳式的直接封装法可简便地取出被包装物品。有时这种方法比完全发泡封装法更为优越。在用薄纸板作外壳的特殊情况下，可能需要用支撑模具来承受泡沫压力。因此，可以避免出现外壳向外凸胀。

直接封装聚氨酯系统的缓冲性能以相应的“缓冲曲线”形式示于图6-55和6-56。这些曲线表示：恒定下落高度（60cm）与不同泡沫厚度，恒定泡沫厚度与不同下落高度之间的关系。静态表面负荷可用被包装物体的重量和表面积来计算。最大允许冲击减速度是由被包装

物体的敏感性来测定的。由于下落高度可以从运输时产生的应力得知，因此所需要的缓冲层厚度就可以从曲线上求得。

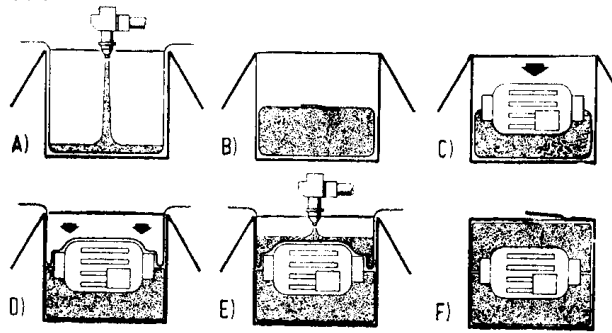


图 6-54

A—用聚乙烯薄膜垫底后，注入液状反应混合物垫底；
B—用薄膜盖住发起的泡沫；C—把要包装的物品放进去；
D—放入第二层薄膜；E—注入反应混合物封顶；F—关闭纸板箱

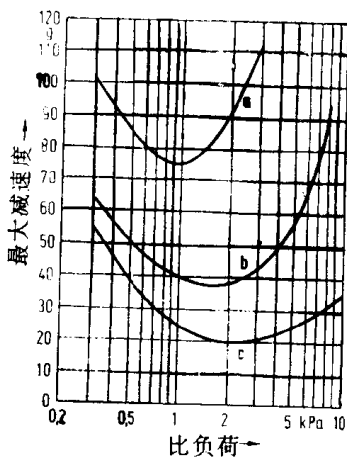


图 6-55 具有自由发泡密度为8~10kg/m³的聚氨酯泡沫的缓冲曲线
缓冲层厚度d: a—2cm; b—5cm; c—10cm;
下落高度(恒定): 0.6m

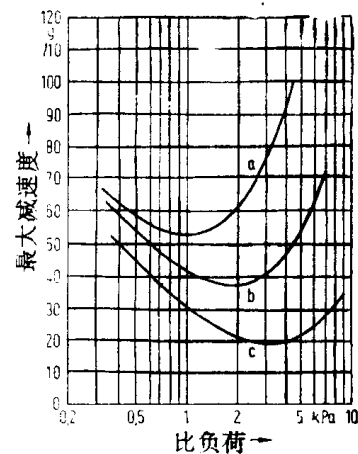


图 6-56 自由发泡密度为8~10kg/m³的聚氨酯泡沫的缓冲曲线
下落高度: a—0.9m; b—0.6m; c—0.3m;
缓冲层厚(恒定): 5cm

6.5.7.2 车辆中的运输防护

“运输车辆中货物减震保护”是直接封装的一种。它主要用于铁路货运车箱和集装箱。铁路货运中货物的标准防护是由最低防护装置的木质结构组成。其缺点是体力劳动强度大，减震能力低。这就导致了研究使用硬质聚氨酯泡沫对货物进行有效防护和更有效的减震措施。在6km/h的冲击速度下，常规木质结构是合适的。当冲击速度约为9km/h时，钉子就会从木板中脱出，框架也开始破裂。在第二次冲击下，货物就根本得不到保护。如果使用聚氨酯硬质泡沫，极限冲击速度可达14km/h。此外，由于泡沫具有优良的粘合能力，它可以承受几次冲击。

货物在集装箱内位移的问题，通过使用聚氨酯包装泡沫制作的隔板，例如通过叠放容器的方法能够满意地加以解决。与木隔板不同，聚氨酯泡沫隔板能防止货物滑动，同时还能减震。

6.5.7.3 夹层纸板

硬质聚氨酯泡沫愈来愈广泛地用于怕震和热敏食品运输的轻质包装，所谓的热包装。用

两侧为牛皮纸、芯材为聚氨酯硬泡制成的聚氨酯泡沫层合板，用特殊的加工方法能制得最小厚度为3mm的薄板。这种夹层结构尽管泡沫密度很低，但在较低重量下具有高稳定性。

夹 层 纸 板 泡沫密度为30kg/m ³ 时的重量 g/m ²	波 纹 硬 纸 板 (双面贴面) g/m ² (按可比厚度) g/m ²	普 通 硬 纸 板 g/m ²
3mm厚, 本色特制牛皮纸 390	400 ~ 560	2100
5mm厚, 漂白精细皱折硬纸板 550	750 ~ 1000	3500
10mm厚, 精细皱折硬纸板 700	1500	7000

用硬质泡沫复合材料制成的纸板箱，按单位面积计仅为其它包装材料的几分之一。硬质泡沫不渗水。通过使用高湿强度和/或防水外覆层，这种材料适合用于必须防水的包装，例如果蔬箱和蔬菜箱。由于该泡沫对大多数化学药品、油类和脂类是稳定的，所以能够用它包装涂润滑油的金属部件、螺丝、螺栓等。泡沫有良好的绝热能力，可以用来包装冰淇淋、冷冻食品、花卉和其它的对温度敏感的物品。

6.5.8 其它应用领域

由于聚氨酯硬泡的加工工艺和性能可以随意改变，在其它领域也获得了许多应用。下面对其中一些应用领域加以简要地讨论。

6.5.8.1 园艺用的硬质聚氨酯泡沫塑料

某些类型的聚氨酯硬质泡沫已用于专业化园艺和苗圃行业。它们适用于菜蔬种植（插枝）、美化布置和作为植物群泡沫基材。

通过选用特殊的原材料和开发特定的配方，已经能够制造出密度为25kg/m³的开孔硬质泡沫。由于其亲水性、硬度和易剥落性，它们很适用于作植物群泡沫基体。它们在市场上可与酚醛树脂泡沫相竞争。这种产品对植物的生理作用已进行了试验，发现对植物无毒。从植物群泡沫基体上剪下来的花朵实际上仍然保持着象在水中一样鲜艳，通常无需使用保鲜剂。

以块状形式生产的泡沫，必须加以修整，除去表皮和外部过于致密的部分，最多修掉2cm厚就足够了。最后的造型（平行六面体、球形、锥形、金字塔形等）通过锯或削来完成。常用的是规格为240×115×72mm的平行六面体。

亲水性 这一术语系指泡沫吸水、贮水并使水为植物所摄取的能力。吸水时间（分）和排水时间（分）是这种水量平衡的重要数据。为了测定吸水时间，将已知重量和体积的平行六面体泡沫浸在盛水的盘中。泡沫吸饱水直到正六面体的顶部为水所润湿所需的时间叫做吸水时间。排水时间系指平行六面体从盛水的盘中取出，到水滴完为止的时间。在这个实验里，平行六面体要保持一定的角度。

特别亲水的硬质聚氨酯泡沫适合作插枝农作物的生长介质。这种产品即开孔又亲水，密度在10~15kg/m³之间。插枝在这种合成的基质中生根、发芽都没有问题。这种产品与传统的基质（例如：泥煤和珍珠岩的混合物）的竞争地位已是既成的事实了。

这种硬质泡沫具有相当大的贮水能力，在湿潮的基质中能很好的传导空气和热量。泡沫的泡孔框架实际上不腐烂。经验表明：在其使用期间，迄今还没释放出有害于植物的化合物。大量观赏植物和苗圃植物的插枝都能满意地在聚氨酯基质中生根并且在多数情况下，比

在普通基质中生得快。用疏水改性的密度约为 $25\text{kg}/\text{m}^3$ 的闭孔泡沫用于布置花朵，特别是干花，这些产品的特点是插入花朵时会使泡孔压扁。填有硬质泡沫的聚乙烯薄膜花环用硬泡作花环的圆环形基础。填充硬质泡沫可使花卉行业更有效地生产环状花束。对于这种应用，泡沫应具有一定的粘着稳定性和弹性。

6.5.8.2 体育用品

硬质聚氨酯泡沫越来越多地用于冲浪浮板上，生产方法是在预成型的ABS壳体中填充泡沫。硬质泡沫能为制品提供所需的浮力和刚性。

6.5.8.3 家具

用聚氨酯硬泡制造椅子所花费的工时比用木材制造同类产品要少得多。特别优越的是这种家具的设计非常灵活、式样多变。生产是很经济的：制造一个成品框架，依据式样和厚度，只需10~20分钟。与其他适合于这一应用的发泡材料相比，生产设备所用的投资比较小，一般无需金属模具，只要用玻璃纤维增强聚酯或者环氧树脂制造的钢板增强支撑模都是标准的。

椅子骨架的强度取决于泡沫密度、椅子外壳壁的壁厚和及设计。壁较厚和低靠背比壁薄而高靠背所用的泡沫密度要低些。壁厚约为2~3cm时，密度应在 $90\sim 100\text{kg}/\text{m}^3$ 之间；壁厚在10cm以上时，密度则在 $50\sim 55\text{kg}/\text{m}^3$ 之间。建议不用小于 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度，因为这种密度的泡沫强度，特别是泡沫表面是不令人满意的。

为增强家具框架的某些部位，可以用玻璃纤维织物或粗麻布。这对于薄壁壳体是必不可少的，在座垫表面与椅背之间的转折处，厚壁框架或扶手等部位尤为如此。玻璃纤维粗纱常用作增强材料。将未经切碎的粗纱通过一个混合设备后不必再切割就放入敞口模具内。发泡时粗纱就被泡沫固定在内。此外，作为增强材料用的异型钢板也已能用泡沫填充。同时，金属板材也可用作转椅底座的支撑部件。为了增强扶手和靠背，可将用金属板制作的型钢嵌入泡沫中。发泡的软质聚氨酯泡沫条，木板条和压制纸板构件也可用作增强材料。面层织物可以直接固定到增强材料上面。

嵌入发泡模具中的增强材料用钢销固定。装饰材料大多数为软质聚氨酯泡沫，用普通的粘合剂粘合到硬质聚氨酯泡沫壳体上。面层积物的固定可用粘合或者钉到木质增强件上的方法进行。

6.5.8.4 太阳能技术

硬质聚氨酯泡沫由于具有耐热性能，已证明可用于太阳能技术上。在无负荷操作的现代集热器的温度，当然超过了标准硬质聚氨酯泡沫的承受能力。在这种情况下，采用特殊的配方或用无机绝热材料作主要绝热层都是必要的。

6.5.8.5 雷达天线罩

作为超高频天线的全天候防护装置，自撑式圆顶硬质聚氨酯泡沫罩，即所谓的雷达天线罩，已证明是有效的。所需的良好电磁波传导性来源于这种材料的介电常数和较低的介质损耗因数。硬质泡沫的良好天候性能和在高风速中出色的强度-重量比，对这种应用是特别重要的。

6.6 煤层和周围岩层的加固

在地下采煤工业中常常会出现可能极大影响生产效率的复杂地质条件。

在这种条件下，会遇到破碎的煤层和围岩。图6-57示出一段长掩护壁掌子面的断面示意图。由悬吊顶板支撑的煤层用采煤设备开采。滚齿刨煤机通过长达几百米的掌子作业面的横向移动进行工作，而机器位于两条巷道之间。煤落到铠装链式输送带上，再将其运送到其中一条巷道上。

无故障开采时，刨煤机和输送带从左向右运行，与开采同步前进。同时，防护支架也以同一速度潜挖已露出的巷顶。

如果出现操作故障，例如由于出现倾斜的煤层、巷顶板会过早暴露。这就会形成高达几米的顶部裂口。

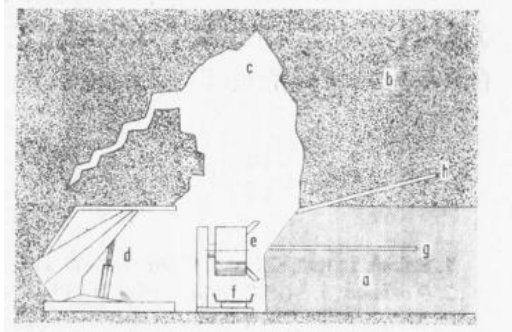


图 6-57 深井采煤

a—煤层；b—顶板；c—巷顶塌落处；d—掩护掌子面；
e—煤块破碎机；f—运煤；g—装药钻孔；h—注射钻孔

6.6.1 加 固

起初曾试图通过向钻孔注入化学凝固剂加固岩层。为此，曾研究使用无机凝固剂如水玻璃、硅酸盐水泥和镁氧水泥以及合成树脂如不饱和聚酯、环氧树脂、三聚氰胺-甲醛树脂和脲醛树脂。1963/1964年开发了一种特别适合于地下采煤的聚氨酯系统^[29]，1967年首次应用。1968年报道了该系统用向下注入钻孔的方法加以应用的报告^[30]。在以后的几年里，证明聚氨酯优于传统的加固剂。

反应混合物的低粘度、固化时体积会增大硬化时间短，有弹性和它与煤层和岩层有良好的粘合性是聚氨酯加固剂的决定性优点。由于反应时生成的热量使四周煤层的升温是有限的，不会存在着火的危险^[31]。

目前，有两种适用于地下采煤的方法^[32]。

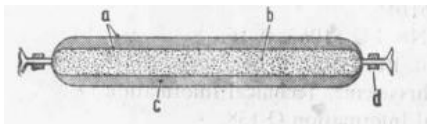


图 6-58 聚氨酯药管

a—塑料同心软管；b—多异氰酸酯；
c—多元醇组分；d—夹子

6.6.1.1 装填药管法

在药管的同心塑料管（图6-58）中，按所需的比例装入多异氰酸酯（MDI）和多元醇组分，总重量约为500克。

在煤层中钻直径约50mm、长度在4m以下的钻孔。然后将药管填进钻孔中，并插入一根和钻孔一样长的方型木棍。用钻机将木棍转动约30秒钟，药管被捣破使内装物料混合，然后将钻孔连同木棍一齐封闭。

这时，已混合的聚氨酯组分开始发泡。发泡系统渗入钻孔四周松散煤层的裂隙里，迅速固化，从而加固了采煤掌子面。木棍则起辅助增强作用。在开采到这一加固地段末端之前，再将煤层钻孔和加固，直到通过这一断层地段。

6.6.1.2 注射法^[34]

用于加固重叠岩层的硬质聚氨酯泡沫药管的药量还不足以大面积地封闭裂口和裂缝。为此，采用注射法。借助机器将反应混合物通过钻孔注入断裂的岩层。连接在同一转轴上的两个齿轮泵，分别将多异氰酸酯和多元醇输送到一个位于钻孔正前方的静态混合器里。然后将混合物在高达 $140 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下注入松散的岩石缝里。最后用一种特制的密封剂封住钻孔。象装填药管法一样，钻孔必须超过日采掘进程0.5~1米。钻孔的数量和孔型还必须根据

受干扰岩层的具体情况加以调节。

注射法除可加固巷道顶板外，还适用于特别危险的连接部位（长壁防护墙、掌子面和巷道的连接处），以及保护主要巷道。现在已有适合于各种不同地质条件（干或湿的岩层、小或大的裂隙）的聚氨酯系统，其固化和发泡性能可根据需要加以调节。

参 考 文 献

1. British Patent 821342 (1956) General Tire & Rubber.
2. *Nocholas, L., G. T. Gmitter*: J. Cell. Plast. 1 (1965) No. 1, 85.
3. *Miller, D. P.*: Plast. Eng. 36 (1980) No. 2, 29.
4. *Brownhill, D.*: Mod. Plast. Int. 10 (1980) No. 11, 22.
5. *Lane, R. I.*: Rigid Urethane Foam Processing Handbook, 1st Ed. Westport/USA, Technomic Publ., 1974.
6. *Ferrigno, T. H.*: Rigid Plastic Foams, 1st. ED Reinhold Publ. Co., 1963.
7. *Buist, J. M., H. Gudgeon*: Advances in Polyurethane Technology, 1st Ed. London, MacLaren and Sons Ltd., 1968.
8. *Healy, T. T.*: Polyurethane Foams, 1st Ed. London, Iliffe Books Ltd., 1964.
9. *Saunders, J. H., K. C. Frisch*: Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part II Technology, 1st. Ed. New York, Interscience Publ., 1964.
10. *Kraft, K. J.*: Kunstst. Bau 1 (1966) No. 4.
11. *Brochhagen, F. K., W. Schmidt*: Kunststoffe 57 (1967) 228.
12. German Patent 1778407 (1968) Elastomer AG.
13. German Patent 2165584 (1971) Armstrong Cork Co.
14. German Patent 2420018 (1974) Irbit Holding AG.
15. German Patent 2449044 (1974) Upjohn Co.
16. German Patent 1202476 (1958) Sundes Fabrikker.
17. German Patent 1924752 (1969) Shell International.
18. German Patent 1266485 (1968) P. Neumann.
19. DIN 18164 Part 1, June 1979.
20. DIN 18159 Part 1, June 1978.
21. *Ball, G. W., R. Hurd, M. G. Walker*: J. Cell. Plast. 6 (1970) No. 3, 4.
22. *Schmidt, W.*: Kältetechnik -- Klimatisierung 20 (1968) 387.
23. *Prager, D. I.*: Plastica 29 (1976) No. 12.
24. Bayer AG: Planungshilfen für den Bau, Order-No. WE 61056.
25. Bayer AG: Company Brochure: Verbundplatten, Order No. PU 51063, P. 16.
26. Bayer AG: Company Brochure: Eigenschaften, Order No. PU 51052, P. 66.
27. Arbeitsgemeinschaft Industriebau: Erdverlegte Mantelrohrsysteme, Technical Information Q 167.
28. Arbeitsgemeinschaft Industriebau: Ortsschaum, Technical Information Q 138.
29. Bayer AG: Letter to the Oberbergamt Dortmund, 1/19/1965.
30. *Stahl, R.*: Glückauf 104 (1968) 666.
31. *Maurer, H., F. Meyer, J. Voß*: Glückauf-Forschungshefte 34 (1973) 194.
32. *Glaesmann, O.*: Glückauf 108 (1972) 582.
33. German Patent 2010140 (1970) Bergwerksverband GmbH, Essen.
34. German Patent 1758185 (1968), Bergwerksverband GmbH, Essen.

第七章 聚氨酯整皮泡沫塑料

7.1 引言

模塑聚氨酯制品常常是泡沫体和不同表面材料的复合体。硬泡与金属、塑料或无机化合物的硬质表面层的复合材料已在建筑和汽车领域获得了大规模的应用，这种复合体叫做“夹层结构”。预成形的ABS或PVC薄板也可用软泡或半硬泡底衬，这一工艺广泛用于生产汽车部件，例如防震垫和扶手。在所有这些情况下，这种表面材料可以增强刚性，或形成部件的装饰表面。但是，所有这些部件的制造都要以另一工序预制表面层^[1]。

相反，聚氨酯泡沫模塑可以制成内芯为泡沫而表皮为密实结构的制品。由于这些制品的生产可一步完成，所形成的表皮其材料与内芯泡沫相同并与内芯成一体，因此将这类泡沫算作“整皮泡沫”或者自结皮泡沫^[2]。

发泡时，通过调节催化剂、稳定剂用量、原料和模具的温度，使同时发生的所有化学反应达到精确的平衡，对于成品的质量是至关重要的^[3]。对在自然界所发现的结构进行研究表明，当从表皮到内芯的剖面密度不是突然变化而是逐渐降低时，很容易达到高的机械强度而同时又具有低的重量。自结皮泡沫的制造工艺能以经济的方法形成这种理想的结构。在理想情况下，结构泡沫的密度分布呈抛物线型。性质不同的表皮层近似有聚合物母体材料的密度。密度向着制品剖面的中心而逐渐降低，中心处的密度最小。

在聚氨酯泡沫制品生产时形成表皮，很久以前就被发现。尤其在冷却的开放式或密闭式模具中发现有一层实的表皮层。但是，这一技术并不能制出具有整皮泡沫所特有的密度分布的制品。这些产品的特点是经高密度表皮到低密度的内芯变化突然，从而使机械强度降低。表皮常常也容易与泡沫体剥离。

在配方中使用高含量的发泡剂时，能制得具有明显高微密表皮的同类夹芯结构，如在普通硬泡生产中所看到的一样。

只有当某些工艺条件保持一定时，才能制得典型的整皮泡沫结构。将具有活性氢原子的有机化合物、多异氰酸酯和添加剂与低沸点的发泡剂相混合，并在密闭式模具内进行反应。注入模腔内的反应混合物要多于自由发泡充填该空间所必需的量。反应物料在稠化下固化。模温必须至少低于最高反应温度60℃。实际上，当采用一氟三氯甲烷(R11)作为发泡剂时，模温需保持在50~70℃之间。

热动力学研究^[4]表明，表皮的形成主要受模温和模压相互作用的影响。压力和温度能导致反应的聚氨酯混合物内液体和气态发泡剂之间的动态平衡。靠近模具的冷表面这种平衡有利于产生液态，而在内芯里，多半温度高于100℃，有利于形成气态。在没有气化物的发泡剂存在的地方，反应混合物固化而成无气泡的固体。

异氰酸酯与水反应能释出二氧化碳。当二氧化碳在给定的反应条件下没有凝聚在模具表面上时，这种发泡反应是不适用于整皮泡沫的。还有，用高导热性的模具材料有利于表皮的形成。

硬质整皮泡沫常常称为结构泡沫。整皮泡沫的特性不仅取决于聚氨酯母体材料的物理性能，而且在很大程度上也取决于整个截面的密度分布(见图7-1)。所产生的聚氨酯泡沫制品的密度多半在 0.2 与 0.8g/cm^3 之间。但是，较高密度和较薄表皮的制品在日益增多。从整皮泡沫逐步过渡到密度为 1.1g/cm^3 的密实产品是可能的^[6]。

在目前制造的各种制品当中，采用了不同的方法来影响表皮和内芯的形成。具有仅仅十分之几毫米厚表皮的小客车软质部件只有在个别情况下才可称作整皮泡沫。但是这些主要作装饰用的表皮的厚度和强度完全能满足它们的使用目的。它们常常以TDI的预聚体用硅橡胶或环氧模具加工成型。预聚体的化学交联和模具的低热导性限制着一定厚度的表皮的形成。

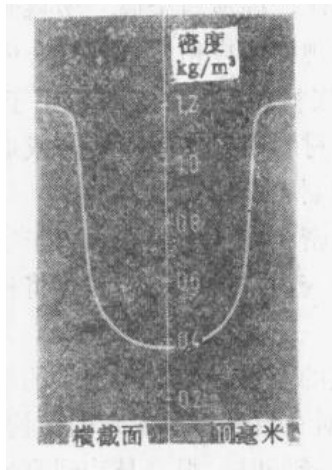


图 7-1 在整个截面上的密度分布

以及发泡剂在聚合物中的溶解性，使硬质整皮泡沫的收缩量增大。二氯甲烷能起增塑剂的作用，因此当冷却时会由于泡孔结构的韧性较低而引起收缩。

虽然软质整皮泡沫具有一定百分含量的开孔结构，但当非泡沫的厚表皮妨碍气体的迅速交换和压力平衡时，仍会发生收缩。对表皮采用机械刺孔的方法可以防止这种收缩。向反应混合物加少量的水可以减低表皮的厚度。由于会出现条纹和湿线，这种法不能总是用于表皮的调节。

多元醇、交联剂、催化剂、发泡剂、乳化剂、色浆，有时还有阻燃剂等的混合物构成整皮泡沫体系的B组分。特殊的添加剂也能改进制品的脱模性能，尤其是在硬质整皮泡沫中。常常在发泡机中向B组分加入少量的空气，用以调节泡孔结构。A组分绝大多数由改性的二苯基甲烷二异氰酸酯组成。用脂肪族或芳-脂族的二异氰酸酯能够制得耐光的整皮泡沫。现在已有用改性的异佛尔酮二异氰酸酯小规模地生产软制品。但是由于技术上的难度和价格高妨碍光稳定整皮泡沫更广泛的应用。

在聚氨酯整皮泡沫的制造中可使用填料，用以得到最佳物性或降低成本。整皮泡沫制品绝大多数在各个侧面都有装饰表面，常常呈复杂的形状，并且始终用高化学活性原料体系制造。因此，整皮泡沫的发展还需要相应技术的发展即能使大批量的原料在尽可能短的时间内进行计量和混合并且通过一个膜状浇口以层流状态向复杂的模具内注入反应混合物。这一工艺现在叫作反应注射模塑(RIM)，并且得到了广泛的应用^[6]。

整皮泡沫制品由于可以获得宽范围的机械性能和许多可能的表面结构，在制造和设计上具有一些优点。因此，在要求低重量、高机械性能和生产经济性的设计中能获得越来越多的应用^[7~9]。

带有薄的表皮和密度低于 0.2g/cm^3 的硬质聚氨酯泡沫常常用以MDI为基的聚合异氰酸酯制造，几乎称不上是整皮泡沫。整皮泡沫绝大多数用聚醚多元醇制造。丁二醇、乙二醇、短链二或三官能团的聚醚多元醇、氨基多元醇以及二胺用作交联剂。

含有羟基的化合物与异氰酸酯之间的反应通常用叔胺和有机锡化合物催化。这些反应混合物几乎都是低沸点的卤代烷发泡。常常使用一氟三氯甲烷(R11)和二氯甲烷的混合物；这第二种化合物能促进表皮的形成，尤其在软质整皮泡沫中。但是，由于硬泡中有封闭泡孔

由于有这些优点,整皮泡沫制品的生产在工业化国家已经有了相当大的产量。例如,汽车工业越来越多地将软质整皮泡沫的这些优点用于必须满足汽车外部和内部安全要求的部件。

用这种材料制作的鞋底,已获得了相当大的市场。硬质聚氨酯整皮泡沫越来越多地用来生产低导热性的窗框、各种体育用品、家具和专用房屋^[10]。

7.2 生产工艺

7.2.1 计量和混合技术

第四章所述的那些原料温湿调节、计量和混合的方法也可用于聚氨酯整皮泡沫制品的生产。采用在能安装在模具上的混合头内撞击混合的高压技术较为普遍。产品的流动、载气的输入、原料温度和压力的测定和控制是RIM工艺中都是重要的因素(见4.1)。对于带有多活塞计量泵的循环体系尤为如此。电子控制的排代活塞计量装置容易达到所要求的计量精度和比例控制。

齿轮泵与快速运行的剪切混合头结合在一起大多用于聚氨酯整皮泡沫鞋底的生产。

7.2.2 浇口和模具

聚氨酯整皮泡沫制品的模塑在下列几个方面与其它塑料加工技术不同:①浇口的设计严格,以防在充填模具时,夹带气泡;②模具必须钻孔,以使空气在充填模具时排除;③借助旋转式载模装置放置模具可能是需要的。

此外,其它模塑的技术条件,例如模具的表面质量、模具的强度、温度的精确控制,脱膜,材料的恰当选择等,都必须得到满足。

7.2.2.1 浇口

反应混合物的初始粘度通常在200~2000mPa·s之间,但是在反应期间粘度迅速地增加。如果在充填模具时带进了气泡,稍过一会它们就再也不能从粘度不断增高的反应混合物跑掉而留在制品内,多数处于表面之下。采用适当的浇口,可以避免出现这种情况。反应混合物应在最低点无气泡地进入模腔。但由于模具的几何形状不适宜,反应混合物的这种进入位置并非总是可能的。当反应混合物在层流条件下进入模具时,即使在混合头中遇到了高的流速,也不会有空气泡存在。经混合头出来的高速液流转变成低速液流,这样,流道截面增大也不会使液流与模具壁相分离,因此不会留存空气。

一切浇口设计都离不开下列二种设计原理之一:①通过卸开线充填;薄膜状浇口见图7-2;②直接充填见图7-3。

在膜状浇口内,经混合头出来的高速液流被转变成宽的薄膜,流向模具的下表面上。

在许多不同类型的浇口当中,阻流式浇口的效果最好。混合头的高速液流在混合头后面的流道中受阻之后扩展开来,然后在阻流挡的后面进入分布流道。反应混合物呈薄膜状通过阻流挡进入模腔。进入模腔的流速不应超过1.5m/s。同时,薄膜厚度不应超过2mm。因此,分布流道和膜的长度与发泡机的产量成正比。

应该避免流道截面增加而方向不变的现象,因为流道截面增加会使压力下降,从而能产生吸引效应,空气就会通过卸开表面被吸入反应混合物内。空气常常因液流与模具壁分离而被吸入弧形流道内。因此模具在浇口部位完全密封是绝对必要的。

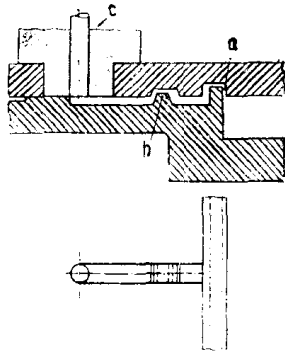


图 7-2 阻流式浇口的形成部位

a—浇口的连接；b—背压；c—混合头

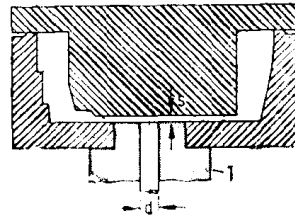


图 7-3 直接充填

1—混合头；d—活塞直径；s—壁厚

直接充填即井口式浇口，有可能充填模具而不损伤浇口。从混合头流出的反应混合物被导向混合头对面的模具表面，并在模腔内以环形流头呈径向流动。流速随环形流头的半径成比例地降低。

在浇口处的壁厚在0.5和8mm之间（最好小于5mm）可进行直接充填，并且要求在初始流速 W_{rad} m/s，混合物的粘度 η_{mix} (mPa·s) 和壁厚 (mm) 之间满足以下条件。

$$\frac{W_{rad}(\text{m/s}) \times s(\text{mm})}{\eta_{mix}} \geq 0.5$$

$$\eta_{mix} = \frac{G_A \times \eta_A + G_B \times \eta_B}{G_A + G_B}$$

η_{mix} ——混合物的粘度 (mPa·s)；

G_A ——A组分的重量份数；

G_B ——B组分的重量份数；

η_A ——A组分的粘度 (mPa·s)；

η_B ——B组分的粘度 (mPa·s)；

W_{rad} ——根据混合头即输入流道直径D而定的初始径向速度

$$= \frac{Q}{\pi \times d \times s}$$

对于使用节省材料的直接充填浇口来说，预先温湿调节会使反应组分得到充分的混合。这一点在使用双活塞混合头时，是可以得到保证的。

在下列实例中，将讨论使用直接充填的方法所进行的硬质聚氨酯整皮泡沫制品的生产。在下列发泡条件下可以制得无气孔的制品：

组分B η_B ——在20℃下1200mPa·s，100重量份的聚醚多元醇，10重量份的三氯一氟甲烷。

组分A η_A ——在20℃下100mPa·s，133重量份的改性MDI。

混合比例：110重量份的B组分；133重量份的A组分。

混合物粘度 η_{mix} 按下式计算：

$$\eta_{mix} = \frac{110 \times 1200 + 133 \times 100}{100 + 133} = 597 (\text{mPa} \cdot \text{s})$$

壁厚=4mm；

机器的产量 $Q=200\text{L}/\text{min}$ ；

混合头活塞直径=10mm;
 充填流道是与制品壁垂直;

$$W_{rad} = \frac{0.200\text{m}^3/\text{min}}{60\text{s}/\text{min} \times \pi \times 0.004 \times 0.01} = 26.5(\text{m}/\text{s})$$

$$\text{充填条件试验} \frac{W \times s}{\eta} = \frac{26.5 \times 4}{597} = 0.178$$

这个值小于0.5, 因此是许可的。制品确实没有空气留存。

7.2.2.2 模具

用于生产聚氨酯整皮泡沫制品的模具必须满足以下要求:

①耐压 能承受0.8MPa (8个大气压) 的最大发泡压力 (当模具过量充填时, 模腔内可能出现的最大压力为计量压力)。

②扯断强度 能承受1MPa (10个大气压) 以下的脱模力, 尤其是在混合不好的情况下。

③可安装性 能安装在发泡模压机的压板上。

④温度控制 模具温度必须能控制在40~95℃范围内, 精度为±2.5℃。

⑤耐温性能 能承受150℃最高反应温度。

⑥活动部件 推顶销、拉手和牵引板必须液密装配, 无须气密装配。错位应小于0.05毫米。

⑦推顶销 必须放在中心部位上, 以抵抗收缩力。

排气孔和工器具的配置是特别重要的。

①模具的排气

发泡压力介于1~8个大气压之间 (但是, 当模具过量充填以便制造密实的RIM制品时, 会遇到更高的模压)。平常低压不是以把模腔中死穴的空气压缩, 从而使最后的空气体积小可以忽略。恰当的排气只能通过模具的适当设计来解决。但是, 仅靠这些方法常常不能使这种模具完全排空。这种模具的排气只能靠在空间恰当的定位才能获得。在制品的设计阶段, 尤其是在确定模具卸开线时, 就必须考虑通过模具上部 (见图7-4, 7-5)。

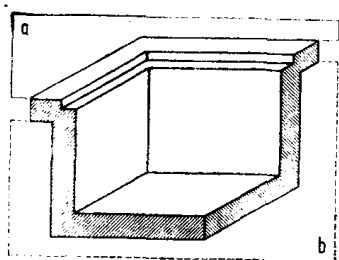


图 7-4 卸开面的位置

a—正确; b—不正确

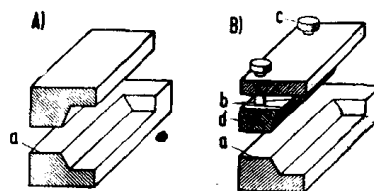


图 7-5 模具通过第二卸开线排气

A—不正确; B—正确

a—下卸开面; b—上卸开面; c—定位销; d—牵引板

制品的给定几何形状常常不能通过单纯的两瓣模具的最高点排气。在这种情况下, 可借助于牵引板所提供的第二卸开面。

聚氨酯模具的特殊要求

在模具制造和制品设计中必须考虑代表聚氨酯RIM模具特点的下列各点。

②材料的选择

a. 用于注射模塑模具的钢材。在钢模中，脱模时间必须最适当。镀镍可改善脱模性能。

b. 带有活动式的或可更换的钢型芯的铸铝或锻造铝，如果仔细操作，能模塑20至100000个模制品。最好用Kanigen镍处理。

c. 对于锌合金制造的较小的模具，脱模次数可达20~50000次。活动式的型芯应用钢制造。

d. 电镀镍模具，用铝或环氧树脂贴衬。它的应用受电镀工艺的限制，而对于大的制品则受镍和环氧树脂热膨胀系数不同的限制。

e. 环氧树脂模具，带有金属型芯，作为原型模具，只能生产有限数量的制品。

③肋条

为了模腔彻底排气，凸台和肋条必须总是由模具壁连接到卸开线上，以防止留存空气。厚的截面会增加脱模时间，故必须避免。

④启模口

类似于注射模塑法，在两瓣模具中，通过适当设计卸开表面，可以制成启模口。此外，也可借助活动拉手形成启模口。由于聚氨酯反应混合物有非常好的流动性，部件和模具应设计得易于去掉飞边。

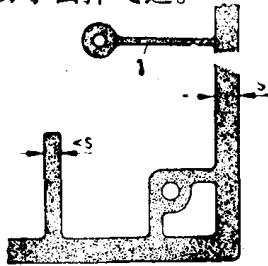


图 7-6 用肋加强的部件
1—排气槽口；s—壁厚

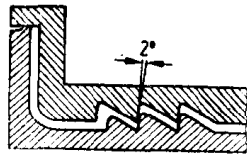


图 7-7 两瓣模具中制成的壁孔

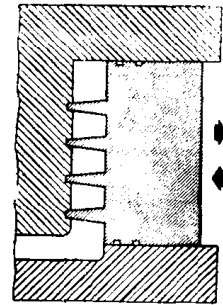


图 7-8 用型芯拉手构成的壁孔

⑤模具的密封

为了最有效地使用载模器的夹持力，模具的密封边应制得尽可能地窄(钢模~0.635mm，铝模~1.27mm)，以便提高卸开表面的比密封压力。

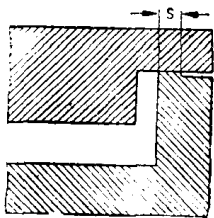


图 7-9 模具关闭面

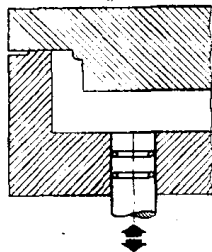


图 7-10 圆形推顶销

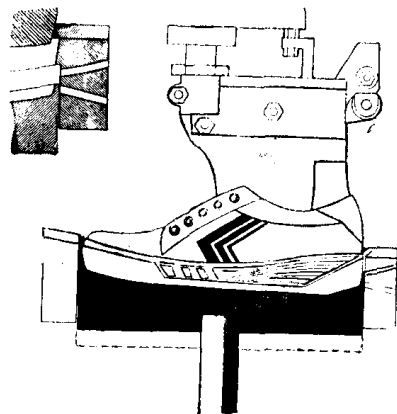


图 7-11 用二种聚氨酯弹性体材料直接模塑鞋底的模具的剖面图

⑥推顶——拉曳

用机械和液压推顶已证明是最有效的。这种柱形器件包括 2~4 个约 1 毫米横截面的环形槽沟。这种槽沟在最初模塑期间充满了泡沫，而后则起进一步密封的作用。

聚氨酯整皮泡沫可直接用特殊模具发泡到鞋帮上。安装在模器上的模具，底部有一个能垂直运动的活塞。当反应混合物通过中心浇口充填模具时，活塞处于下面的位置上，充满模具后，活塞向上运行，将浇口关闭。

7.2.3 载模器

模塑大型制品时，最大发泡压力为 8 个大气压，会使总压力达几千牛顿。为承受这一压力，模具自然就变得很重，并且为使其关闭，需要很大的力。除上半模的自重外，为了克服制品与模具之间的粘着力，在启模时，除了上半模重量外，必须施加脱模力。

载模器必须承受这种力，还要承担模具必须做的运动。通常它们还要承受启动机械推顶销的机械作用。为能使复杂的模具排气，机械工业提供一种能使模具环绕二个轴旋转的载模器。这种机器的模板尺寸为 $300 \times 300 \text{mm}^2$ ，最大到 $1200 \times 2400 \text{mm}^2$ 。此外，还有特殊的载模器，如用于生产窗户型材的载模器。这种结构的载模器可容纳二个模具，每个长 6.5m。

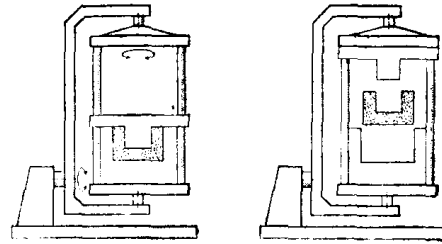


图 7-12 在两个平面上可翻转的模压机

生产大面积、比较扁平的汽车本体部用的载模器大多制造成这一种样子，上半模先从不半模直上运动，再象翻书一样翻转开以便脱模。对大量生产较小的制品（如鞋底、手柄、包装制品），使用能载 45 个套模具的圆盘传送。通常每个模具有 2 个模腔。用气动方式操纵模具，用循环传热液体加热模具。

7.3 软质聚氨酯整皮泡沫塑料

7.3.1 聚醚型泡沫塑料

7.3.1.1 制造

软质整皮泡沫塑料从橡胶弹性软材料到韧性硬的材料具有一系列的类型和密度。能制成开孔泡沫占优势的低密度的材料以及密度在 0.7 和 1.0g/cm^3 之间的微孔弹性体和密实材料。分成这三类是有意义的。按同样的种类，不同的应用领域也可按照这种系列分成小类。

原料 生产软质聚氨酯整皮泡沫所使用的多异氰酸酯是以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为基的。

这二种二异氰酸酯通常都仅以改性的形态使用。绝大多数使用 MDI，在它们的分子链中引进一些氨基甲酸酯基团或碳化二亚胺基团，常常包含一定百分比的较高官能度的异氰酸酯^[11]。

也有用氨基甲酸酯基团（半预聚体）改性的 TDI 异构体混合物，用于生产聚氨酯软质整皮泡沫^[5]。

在市场上出售有大量不同的产品，它们的区别在于生产方法，异构比和多异氰酸酯的支化程度（官能度）（见第三章）。加工上最重要的因素是异氰酸根的含量 (NCO%) 和粘度。

除芳族多异氰酸酯外，近来异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI，3-异氰酸甲基—3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯）已在耐光的（不泛黄的）整皮泡沫的生产中获得了一些应用。IPDI反应一定要用特殊的催化剂。用来生产软质整皮泡沫的聚醚的分子量介于2000和8000之间。丙二醇，三羟甲基丙烷和甘油是最好的起始剂。生产制品时希望有短的脱模时间，因此必须使用活性较高的聚醚。一些实例中有由多官能团醇或胺类经烷氧化反应制得的多羟基聚醚，还有聚合物多元醇^[12]长链聚醚中的丙烯腈-苯乙烯共聚物悬浮体。在聚醚中也可用惰性的或反应性的有机填料^[13]。聚醚加工中的特性用羟值、水含量和粘度来表示已足够。

聚氨酯整皮泡沫的制造厂常常使用现成的配方体系。多元醇配方中，除聚醚外，还包括所谓交联剂。当使用二官能团低分子量化合物时，把它们称做扩链剂。交联剂的类型和用量决定着整皮泡沫的主要物性，例如硬度和模数。交联剂可使用乙二醇，1,4-丁二醇，三羟甲基丙烷或多官能团醇或胺类的短链烷氧化反应产物。

二胺类，例如4,4'-亚甲基双（2-氯苯胺）用于特殊的应用中。

催化剂 叔胺占有特殊的地位。通常使用1,4-重氮-（2,2,2）-双环辛烷。此外，有机金属化合物，尤其是二月桂酸二丁基锡，也用于微孔弹性体或密实材料的制造。

为制得密实表皮，不使用二氧化碳（由水与异氰酸酯反应）产生的作为发泡剂。低沸点的卤代烷烃几乎都用于多羟基化合物和多异氰酸酯的反应混合物中。大多数商品化的配方都含有添加剂，例如色浆、紫外线稳定剂、填料、阻燃剂，如果需要的话还可含有泡沫稳定剂。用紫外线稳定剂能减轻泛黄，但不能完全避免。

颜料可与惰性液体混合，也可与反应性多元醇混合。这一点必须在配方中加以考虑。

因为颜料会发生沉淀，加工前必须将所有的液体充分搅拌均匀。色浆通常加到多元醇组份内。在整皮泡沫中只使用可溶性染料，从来没有获得满意的效果。除颜料外，再加入这种可溶性染料才能在彩色亮度上得到改善^[15]。

在聚氨酯整皮泡沫的表面上均匀分布光亮的颜料是困难的。因此，为了获得完好的彩色表面，制品必须进行涂覆。这可用特殊的涂料以普通的后饰面喷涂法或用“模内涂覆法”来进行（见7.3.3.5）。

为了减少聚氨酯整皮泡沫的可燃性，应加入阻燃剂。聚硅氧烷可加到低密度的整皮泡沫内，因为它具有稳定作用和乳化作用。如果没有聚硅氧烷，就会出现分离，塌陷，泡孔粗大，表面不均匀和条纹等现象。稳定剂加得太多，多半会使制品产生较高的收缩。在其它的添加剂中，尤其要提一提那些起增强作用的填料如玻璃纤维（增强反应注射模塑工艺），（见7.5）。

关于原料的运输，贮存和操作可参阅第3章。

有针对性的改进原料可使聚氨酯软质整皮泡沫得到最佳的生产条件或特殊的物理性能。

当线性或带少量支链的聚醚，二官能团占多数的交联剂和以MOI或TOI为基的改性二异氰酸酯进行反应时，能获得扯断伸长率比较高的软的弹性整皮泡沫。交联剂的用量决定着泡沫的压缩硬度。支化的多异氰酸酯与上述多元醇相合能制得低延伸长率的整皮泡沫体。

用多元醇与高用量的短链二醇和二官能团为主的异氰酸酯相反应，可制得较高密度的微孔RIM弹性体。RIM弹性体的配方中，发泡剂的用量可大幅度地降低。聚醚扩链剂的比例和密度对于硬度是决定的因素。在RIM弹性体（包括鞋底）的生产中，严格地遵守规定的多羟基和异氰酸酯基组份的混合比例，比在较低密度的泡沫制造中更加重要。制造密实RIM弹性体无需使用发泡剂。反应极高的体系（用二胺交联），即使有二氯一氟甲烷或水存在也不会

发泡^[16]。这些反应性体系的产品密度只有在压力下将空气或氮气的溶解于组份中才能降低。

7.3.1.2 性能

材料的化学结构可以用作分类的基础。但是，加入特殊的原料未必都受特定配方说明书所限制。所以，软质聚醚型整皮泡沫最好根据它们的密度进行分类，尤其是不同的应用领域都遵照同样的分类方法：①低密度软质弹性聚氨酯整皮泡沫（200~300kg/m³），例如用于自行车坐垫和小汽车内部部件的泡沫；②中等密度的软质聚氨酯整皮泡沫（400~600kg/m³），例如用于鞋底的泡沫；③高密度弹性聚氨酯整皮泡沫（700~1000kg/m³），即所谓微孔弹性体，例如用于汽车外部部件的弹性体；④密实反应注射模型（RIM）聚氨酯（密度大致为1,100kg/m³），例如用于汽车外部部件的聚氨酯。

低密度聚氨酯整皮泡沫 密度最低的泡沫是开孔泡沫占优势的整皮泡沫，具有坚韧弹性的表皮，用以保护泡沫内芯防止机械损害，同时也能达到装饰的作用。

表7-1示出聚氨酯软质弹性整皮泡沫的典型机械性能。试验是用20×20×4cm³的样品进行的。

表 7-1 软质弹性聚氨酯整皮泡沫塑料的机械性能

试验类型	单位	试验规范	材 料 ^①			
			I	II	III	IV
泡沫芯子						
密度	kg/m ³	DIN 53420	120	120	130	175
抗张强度	kPa	DIN 53571	270	420	400	500
扯断伸长率	%	DIN 53571	220	170	120	125
40%压缩下的压缩强度	kPa	DIN 53577	14	28	35	50
永久压缩 (50%压缩, 在70℃、22小时)	%	DIN 53572	<15	<10	<10	<10
表皮						
抗张强度	kPa	DIN 53571	1,700	2,200	2,200	3,500
扯断伸长率	%	DIN 53571	220	160	120	120
裂口增长强度	kN/m	DIN 53575	5.0	4.5	4.5	5.5

①Bayflex体系，见“拜耳聚氨酯”手册1/79。

自然，对于某些原料配方，模塑制品的性能范围与密度成正比关系。对泡沫内芯依赖性更大的性能对密度比依赖性要比对在表皮上所测量的性能要大^[17]。

如在对配方的讨论中已提到的，异氰酸酯的官能度强烈地影响到机械性能。这在表7-2中的MDI配方体系得到证明^[3]。

表 7-2 不同交联度的聚氨酯整皮泡沫的性能

泡沫内芯	单位	MDI—官能度		
		2.8	2.2	2.0
密度	kg/m ³	120	120	120
抗张强度	kPa	130	130	300
扯断伸长率	%	30	150	250
40%压缩下的压缩硬度	kPa	26	12	10
压缩永久型(70℃×22小时)50%压缩	%	3.3	5.0	8.0

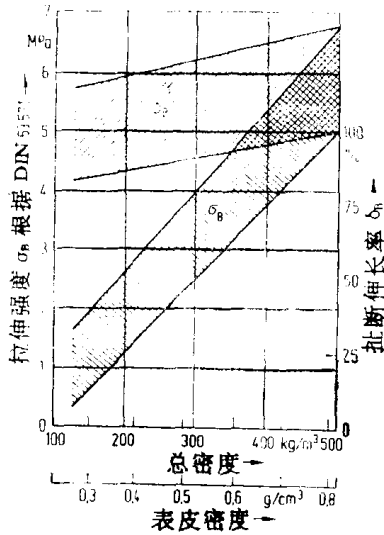


图 7-13 整皮的抗张强度和扯断伸长率与总密度的关系 (材料: 表7-1中的类型IV)

光稳定的聚氨酯整皮泡沫 (500小时的氙灯试验没有颜色的变化), 已发展到使机械性能等同于芳族异氰酸酯的标准体系的程度。

中密度软质聚氨酯整皮泡沫 密度在300~700kg/m³之间的整皮泡沫的典型机械性能示于表7-4。象皮革纹理, 缝纫, 仿树皮和仿软木等。和木材纹理这样的一些不同表面结构, 用聚醚体系都能极好地制得。表面硬度可提高到木材一样的硬度。这样的体系适用于制作木履; 较低密度的材料则用于制作鞋的各种部件。当然, 具有木材一样硬度的体系的扯断伸长率只有百分之几, 肖氏D硬度为35~60。

软质聚醚型体系已开发出来用于特殊应用领域, 如镶嵌的鞋底, 鞋的楔形部件和矫形术

表 7-3 典型的对光稳定的聚氨酯整皮泡沫的机械性能

试验类型	单位	试验规范	材 料		
			I	II	III
泡沫内芯					
密度	kg/m ³	DIN 53420	135	150	230
抗张强度	kPa	DIN 53571	270	360	580
扯断伸长率	%	DIN 53571	70	120	150
50%压缩下的压缩永久变形	%	DIN 53572	5	5	7
表皮					
抗张强度	kPa	DIN 53571	3,000	2,150	7,300
扯断伸长率	%	DIN 53571	80	140	150
裂口增长强度	N/cm	ASTMD-1564	20	20	70 ^①

①: DIN 53575.

I: 标准体系.

II: Mod plast Int, Feb, 1978, PP14~16, "RIM finds route to color" 一文中的Recticel体系 (Damstraat 2, B 9200 Wetteren) I 和 II.

III: 由O.Bock开发的体系 (Industristr., D 3428 Duderstadt) 引自otto Bock关于W301光稳定整皮聚氨酯泡沫的资料.

表 7-4 弹性聚氨酯整皮泡沫 (聚醚体系) 的机械性能

体 系	A			B			C			D	
	500	600	700	500	600	700	500	600	700	300	400
密度 DIN 53420 kg/m ³	500	600	700	500	600	700	500	600	700	300	400
肖氏 A 硬度 DIN 53505	46	54	60	67	72	76	70	76	80	肖氏 D: 46 37	
抗张强度 DIN 53571 MPa	4.0	5.0	6.0	5.0	6.0	7.0	5.0	6.0	8.0	3.0	6.0
扯断伸长率 DIN 53571 (%)	500	550	550	440	460	480	440	450	460	8—10 10—13	
裂口增长强度 DIN 53507 (kN/m)	7.0	9.0	10.0	10.0	13.0	14.0	12.0	14.0	15.0	—	—

的嵌入物。

表7-5示出汽车内部部件 (如按钮) 用的材料的性能。该表包括在70℃和100%相对湿度

下, 8天老化后所得的数据。

表 7-5 密度为 500 kg/m^3 的 (肖氏A硬度 65~75)
一种聚氨酯整皮泡沫模塑制品的机械性能^①

试验类型	单位	试验规范	初始	老化后
泡沫内芯				
密度	kg/m^3	DIN 53420	450	450
抗张强度	N/mm^2	DIN 53571	3.0	3.0
扯断伸长率	%	DIN 53571	305	287
裂口增长强度	N/mm	DIN 53515	4.5	4.0
回弹性	%	DIN 53512	29	28
压缩永久变形 (10%压缩)	%	DIN 53572		
70℃×22小时			30	6.1
20℃×70小时			9.4	3.5
表皮				
抗张强度	N/mm^2	DIN 53571	10.1	8.2
扯断伸长率	%	DIN 53571	350	367
裂口增长强度	N/mm	DIN 53515	10.8	15.4
泡沫加表皮 磨耗	mm^3	DIN 53516	1.030	

①Elastofoam J 4051产品资料, Elastogran Polyurethan Systeme GmbH.

高密度坚韧弹性聚氨酯整皮泡沫 密度较高的聚氨酯整皮泡沫有着与微孔聚氨酯弹性体相似的性能。性能的测定用制品本身或整皮泡沫上切取的样品进行。剔除表皮后对泡沫内芯另行试验并不常有。具有较低刚性的材料的典型性能 (挠曲模数 $<100\text{MPa}$) 示于表7-6。

表 7-6 坚韧弹性聚氨酯整皮泡沫 (弹性模数 $<100\text{MPa}$) 的机械性能

试验类别	单位	试验规范	材 料 ^①		
			I	II	III
密度	kg/m^3	DIN 53420	600	950	950
抗张强度	MPa	DIN 53504	5.7	14	13
扯断伸长率	%	DIN 53504	250	300	300
裂口增长强度 (带切口)	kN/m	DIN 53515	8.3	38	36
肖氏A硬度		DIN 53505	75	92	—
肖氏D硬度		DIN 53505	—	36	39
弹性模数					
-30℃	MPa	Roelig	225	475	420
+20℃	MPa		27	100	100
+65℃	MPa		13	23	50

①来自“拜耳聚氨酯手册”1/79中的“Bayflex”。材料I的试验用 $20 \times 20 \times 1\text{cm}$ 试片进行。II和III的试验用 $120 \times 20 \times 0.4\text{cm}$ 的试片进行。

由于微孔聚氨酯弹性体用于汽车领域, 一项特殊的要求是温度对韧性的影响应尽可能地低。扭转试验所获得的剪切模量-温度曲线和在不同温度下测定弹性模量, 可使防冲挡或软质前端部件所用的材料达到最佳化。

材料II和III应用于高挠曲的防冲挡 (带有空气室), 并在实践中证明是有效的⁽¹⁸⁾。

韧性较高的聚氨酯整皮泡沫 (在室温下挠曲模数 $\geq 200\text{MPa}$) 已在汽车工业的外部部件上获得了应用。表7-7概述了用RIM工艺生产的这些材料的典型机械性能。

表 7-7 坚韧弹性聚氨酯整皮泡沫体 (弹性模数 $\geq 200\text{MPa}$) 的机械性能

试验类别	ISE27 ^①	Bayflex101 ^②	Bayflex102 ^②	RIM125 ^③
密度 (kg/m ³)	1,000	1,000	1,000	900
抗张强度 (MPa)	20	20	21	29
扯断伸长率 (%)	215	180	150	105
肖氏D硬度	45	56	63	70
弯曲模数 MPa	-29℃ 436			-23℃ 1,586
	+25℃ 194	+20℃ 260	+20℃, 400	+24℃ 855
	+70℃ 92			+70℃ 276
弹性模数 MPa				
	-30℃	950	1,250	
	+20℃	—	300	500
+65℃		120	200	
下垂 (mm)				
	120℃×1小时	5	5	5.5
				12.7

①引自道化学公司产品资料。

②引自“拜耳聚氨酯”手册, 1/79。

③Gerkin R. M.和Crifchfield, F, E, SAE客车会议, 底特律, 1977年, 9月26~30日。

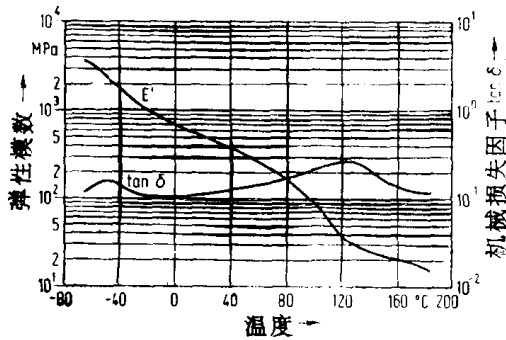


图 7-14 弹性模数和机械损失因数与温度的关系 (材料: Bayflex102, 表7-6)

模数和机械损失因数与温度的曲线示于图 7-14, 且是这种材料的典型特征。

密实反应注射模塑的聚氨酯 不加发泡剂时, 所有软质聚氨酯整皮泡沫配方都会制成密实的材料。密实鞋底就是典型的应用。

表7-8示出为提高硬度或挠曲韧性所选用的代表性材料。

汽车工业用部件的试验和规范 聚氨酯软质整皮泡沫制品除正常的准静态试验外, 还要进行动态试验。

表 7-8 密实 RIM 聚氨酯的机械性能

试验类别	单位	材 料		
		I	II	III
密度	kg/m ³	1,050	1,100	1,150
抗张强度	MPa	17	35	70
扯断伸长率	%	380	300	11
裂口增长强度 (带切口)	kN/m	38	80	—
肖氏D硬度		39	64	83
弯曲模数	MPa			-29℃, 2,600
		+20℃, 80	+20℃, 400	+23℃, 2,350
				+70℃, 1,620
弹性模数	MPa			
		-30℃	300	1,400
		+20℃	90	600
		+65℃	60	360
下垂	mm			
		120℃×1小时	7	5.4

I. Bayflex 92, 拜耳公司。

II. Bayflex 110, Moba 化学公司。

III. ISA 271, 道化学公司。

除了通常对几种选用的聚氨酯整皮泡沫类型进行试验外，有时还要进行适合汽车工业的非常特有的补充试验。表7-9表明按汽车工业的要求的整皮泡沫的试验和控制^[19]。

表 7-9 按实际要求对Hamburg-Harburg的Phoenix公司，
整皮泡沫所进行的试验和检查

试 验	试 验 规 范	结 果
水解老化	DIN 53578	机械-工艺性能没有减低
供应新鲜空气的热老化	DIN 53508	机械-工艺性能没有减低
在较高压力的氧的作用的热老化		机械-工艺性能没有减低
耐臭氧性能	VW-TL 558或 Porsche TL 4007	没有龟裂 (DIN方法的0步骤)
光稳定性	VW-TL 558或 Porsche TL 4007	黑色制品或彩色制品没有变色
热稳定性	VW-TL 558或 Porsche TL4007	形状没有变化，涂漆制品的机械性能或清漆的粘着强度没有降低
耐温度变化性能	Ford 规范 SKM-99D-9697A	色调或色泽度没有变化，没有扭变，龟裂或其它缺陷
震动试验	Ford 规范 SKM-99D-9697A	没有龟裂，涂漆表面粘着强度没有损失
-30℃下的耐寒性能	VW-TL 558或 Porsche TL 4007	经180弯曲不断裂，没有龟裂
耐候性 a) Floridal 试验 b) 气候仪试验	Ford 规范 SKM 99D-9697A	机械-工艺性能没有损失 色调或光泽度与标准样品比较略有差别
在20℃下的弯曲疲劳试验	VW-TL558 或 Porsche TL 4007	50,000 以弯曲度没有断裂
中性清漆 a) 接触变色 b) 电晕形成 b) 洗操效应	VW-TL 558 或 Porsche TL 4007	没有 没有 没有
耐液体性能 a) 水 滴 b) 油 滴 c) 汽油滴	VW-TL 558 或 Porsche TL 4007	没有污迹形成 没有污迹形成 没有污迹形成
耐防护和防护剂清除剂的性能	Ford 规范 SKM-99D-9697A 和Opel TM 940700	色调没有变化，没有其它表面缺陷，涂漆表面粘着强度没有损失
耐水性能	Ford 规范 SKM-99D-9697A	色调和光泽度略有差异，没有气泡，涂清漆表面的粘着强度没有损失
涂清漆表面的粘着强度试验	Ford 规范 SKM-99D-9697A	没有剥离

试 验	试 验 规 范	结 果
气 味		没 有
灰份含量	DBL 5459	<1.0%
燃烧试验	DIN 75200 相当于MVSS 302 (美国安全条例)	燃烧速率<100 m/min

微孔和密实RIM聚氨酯之间, 以及与硬质聚氨酯整皮泡沫之间还可能有明显的界限。适用于RIM工艺的更新的, 韧性更大的和更耐冲击的材料不时被研制出来, 并且不断地取得重要的地位。当韧性聚氨酯整皮泡沫用碾碎的玻璃纤维增强时, 可大大地提高屈挠模数, 热变形温度和降低线性热膨胀系数(见7.5节增强整皮泡沫)。

7.3.2 软质聚酯型泡沫塑料

7.3.2.1 生产

鞋底用的软质聚酯型泡沫塑料一般由线性聚酯制得。在这一工业中使用的原料是己二酸和二醇类(如1,4-丁二醇, 单乙二醇和二乙二醇, 单一的或混合的)。这些用于鞋底的聚酯在室温下绝大多数呈蜡状固体, 温度高于30℃时则呈液化状态。这些酯类体系除乙二醇外还含有水, 二氮双环辛烷, 硅酮乳化剂, 常常还有着色剂。乙二醇的用量在很大程度上决定着硬

度, 而水的含量则决定着制品的密度^[20~22]。

加工时, 这些聚酯配方与当量的主要由4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和适当的聚酯制成的预聚体相反应。加工时, 维持各组分的理想配比是极为重要的。因为聚酯体系中含有活性非常高的组分, 因此酯基转移作用的变化限制了它的贮存稳定性。

7.3.2.2 性能

表7-10概述了用聚酯体系制得的聚氨酯鞋底性能。这些鞋底具有优异的抗油脂和碳水化合物的性能。因此, 聚酯型聚氨酯常用来制造工作鞋。在德国, 根据DIN 4843, 工作鞋和安

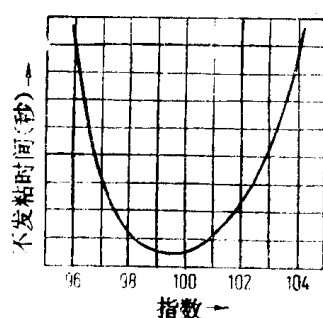


图 7-15 不发粘时间与指数的关系

表 7-10 弹性的聚氨酯整皮(聚酯型)泡沫的机械性能

体 系	A		B			C			D
密 度, kg/cm ³ DIN 53420	650	650	550	550	600	500	550	60	750~900
肖氏A硬度 DIN 53505	49	50	50	52	55	55	57	60	75~77
抗张强度 DIN 53571 MPa	7~8	8~9	6.0	7.0	8.0	6.0	7.0	8.0	15.0~17.0
断裂延伸 DIN 53571 (%)	502	514	450	500	500	420	450	500	500~550
撕裂强度 DIN 53507 kN/m	9.9	11.0	10.0	13.0	15.0	10.0	13.0	15.0	18.0~19.0
磨 耗 DIN 53561 (mm)	17~50	15~50	50~100	50~80	50~60	40~100	40~100	40~100	40~30

全鞋必须具有抗静电性能。

聚酯型聚氨酯制作的鞋底在潮湿的空气中和在较高的温度下贮存或穿着时会部分水解。相反，聚醚型聚氨酯几乎没有水解的可能性。

聚酯型聚氨酯所具有的优异耐磨性能（按DIN53561测定）是其优先用于高耐磨鞋底（如运动鞋）的主要原因。密度在 $600\sim 650\text{kg/m}^3$ 的高质量聚酯型聚氨酯的磨耗值在 $30\sim 50$ 毫克之间。这仅仅是橡胶（密度为 $1,200\sim 1400\text{kg/m}^3$ ）平均质量值的30%。尤其是较高密度（ 900kg/m^3 ）的外层鞋底与较低密度（大致 450kg/m^3 ）的中层鞋底相结合制成的复合鞋底，具有良好的使用性能。

特征反应时间测定如下：按配方规定的比例称量各个组分，然后借助机械搅拌（1400转/分）混合。在泡沫形成时，记录下列情况：

乳发自时间从开始混合到开始发泡的时间（包括混合时间）。

泡沫升起时间：从开始混合直至泡沫停止升起的时间。

不粘时间：从开始混合到泡沫表皮不发粘时的时间。

脱层时间：从开始混合到混合物完全反应的时间，其特点是没有粒子能从泡沫蘑菇状表皮上被扯拉下来。

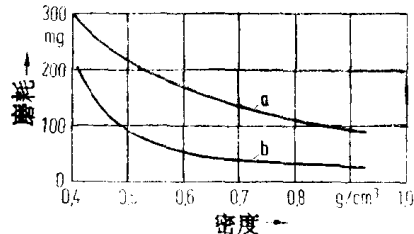


图 7-16 DIN磨耗与鞋底密度的关系
a—聚酯；b—聚醚

7.3.3 制品生产

7.3.3.1 试片

通常用4cm或1cm厚的试片测定低密度或中密度整皮泡沫的物理性能。这些试片可在实验室用手工混合制备。但是，对于批量试验和生产控制，最好采用机械混合。模具由钻孔水循环沟进行温度控制的铝制上下模板和可更换的4~1厘米优质钢框架组成。模具用肘节式夹具保持密闭，模温根据聚氨酯体系保持在 $35\sim 45^\circ\text{C}$ 之间。微孔和密实聚氨酯试片由于具有高的反应性只能借助RIM工艺制备（见4.1）。为了尽可能真实地模拟生产条件，试片的尺寸应接近预定制品的尺寸。这些制品可以是大面积的本体部件，对这种部件可制成 $120\times 20\times 0.4\text{cm}^3$ 的大试片。这种试片同时还表示在只有一两秒的乳白时间内高反应性体系的流动性能和充满模具的能力。在这种情况下，是将混合头安装在模温控制在 65°C 并最好夹持在压模机上的铝模上。

7.3.3.2 制品

低密度制品例如汽车扶手、头枕和方向盘大多用填加黑色颜料的体系发泡制得。这些制品采用将反应混合物注入开放式模具或通过充填孔注入密闭式模具的方法制造。模具在环形输送机上进行循环。汽车外部部件用的模具表面大多数都带有纹理（如镀镍模具、锌合金模具或钢模具）或者带有织物花纹，缝纫针脚花纹，或文字，这些都通过整皮泡沫的表皮精确地复制出来。

有时甚至采用RIM工艺来生产这些制品。密度为 $200\sim 300\text{kg/m}^3$ 的制品的脱模时间在 $3\sim 5$ 分钟之间。汽车体外部部件用的高密度整皮泡沫大多制成黑色，通常表面毋需后处理（涂覆）。即使在这些部件以其他本体部件的颜色喷涂的情况下，材料也配制成黑色。与未加颜料的制品相比，这样可以减少制品的背面加强肋的外露。此外，应该保留黑色的部

位，则必须在涂覆之前加以遮蔽。

在美国，通常的作法是不对制品着色，而是后来用一种或两种颜色的涂料涂覆。这样便可节省黑色浆液，并可借助它的背面光线，更好地检验制品是否有留存空气。但是，它需两次涂覆。

对于生产没有缺陷的制品，原料（45℃）以及模具（65℃）的良好温度控制具有极大的重要性。若温度出现偏差，便会引起所谓的热脆。脱模时，飞边不留在制品上，而是遗留在模具上，因此必须从模具的卸开面上清除掉。

在生产用大量肋条加强的制品或具有许多凹槽的制品时，存在着这样的危险，即当模具打开时，在大面积的制品中，这些部位会粘到芯型上。制品的这些部位在两部分模具之间会过度拉伸，并且因为材料尚未完全反应，因此必然产生永久变形。在这种情况下，模具中必须使用护圈。

根据制品的壁厚和所用的聚氨酯体系，脱模时间介于30秒（如4毫米壁厚，用胺交联的体系）和7分钟（如70毫米厚的大体积制品，用乙二醇作交联的体系）之间。

7.3.3.3 脱模剂

制品对模具表面的粘着强度随反应混合物的反应性和密度的提高而降低，因为那样会使异氰酸酯组分的湿润时间缩短。但是，交联聚氨酯体系的粘着强度是如此之高，以致必须始终使用脱模剂（见3.4.9）。为低密度或高密度聚氨酯整皮泡沫所特殊研制的脱模剂在很大程度上可避免在模具中出现所谓脱模剂积累^[23]。最好的脱模剂只能通过在生产条件下进行的试验找到。

在几何形状简单（无凹槽，无加强肋）的制品中，脱模剂的涂覆可用“脱模剂涂覆台”上的活动喷嘴自动进行。在固定式模具的场合下，则采用活动式的喷涂机涂敷脱模剂，实际上，多半用无空气喷枪人工喷涂。对于用大量肋条加强的制品，这是唯一可靠的方法。但必须采用充分的通风措施。

每一班或每二班后，必须清除模具上的残留脱模剂。这可用溶剂如N-甲基吡咯烷酮（用浸有该溶剂的擦布擦拭）或用脱模剂制造厂提供的清洁剂以喷雾液体或软膏的形式来进行。当模制品必须涂覆时，无论是脱模剂还是清洁剂都不允许含有硅酮化合物。

对于较小的几何形状简单的制品例如扶手，可使用用0.5毫米厚的聚苯乙烯或低压聚乙烯薄膜制成的脱模内衬^[24]。把用真空形成的壳放置在承托器具中，充填反应混合物进行发泡。制品脱模和完全熟化后，把壳除掉。其优点是不用脱模剂、加工清洗，并且承托器具的成本低。

但是，由于薄膜的成本和制品的几何形状的限制，这种方法的应用是有限的。

7.3.3.4 后修整

脱模后把小型制品放在平的表面（如手板架、篮子、输送带）上，在其仍然温热的时候把它们送到后修整台上。用刀砂纸打磨或（用热刀）熔割的方法除去飞边。

大型的制品脱模后，为防止变形，必须立即放在形状相似的托架上（涂漆托架）。用这种托架把它们送到熟化烘箱，再从那里送至蒸汽脱油脂机和后修整台。因为这类制品大多有一个必须涂覆而成的光滑表面，因此有可能修补制品表面任何缺陷。甚至制品上的针孔一定要封闭和磨光，也可采用塑料修补膏来进行，这种修补膏会迅速固化，而后用砂纸磨平。对于大孔眼，则必须钻磨，以使获得粗糙表面，使修补膏更好地粘着。填充用时，通常使用单组分聚氨酯膏^[25]。

7.3.3.5 着色

彩色制品在市场上的需要日益增多。可以用下列方法进行着色。

①以芳族异氰酸酯为基的体系的直接着色。将色浆（在聚醚多元醇或聚合物增塑剂中使用研磨的颜料，见3.4.11）添加到多元醇组份中，有二个致命的缺点：由于光稳定性不足只能使用有限种类的颜色，多数为暗色；因为颜色添加剂具有分离的趋势，因此要得到均匀着色是困难的。不均匀的危险随制品密度减小，体积的增大和形状复杂而增加。

②以脂族异氰酸酯为基的体系的直接着色。用酯族异氰酸酯和适当的色浆，即使用光亮的大青颜料，也可以用普通的发泡工艺制得光稳定性的制品〔26〕。

③涂覆

为了精确地获得所需的颜色和光泽，例如为了颜色的匹配所需要的，对制品进行涂覆比试，采取直接着色法要好些。此外，这种涂层也具有耐候性，可使用具有足够屈挠性的光稳定的涂漆。

传递涂覆 涂料可涂在真空成型壳体的内侧上，而壳体则放进承托器具内，然后充填反应混合物发泡；也可将涂料直接涂到模具上（模内涂覆）。涂料即粘附在泡沫上，并在脱模以后仍留在制品上。

模具内表面也由约2毫米厚的注塑聚乙烯两瓣式壳体构成。这种壳体可以重复使用（脱模250次），然后破碎，重新注塑再用〔27〕。在IMC模内涂覆工艺中，首先将脱模剂喷涂在模内（隔离涂层），这种脱模涂层能维持几次脱模。彩色涂层中的溶剂蒸发以后（约30~60秒，这取决于溶剂的沸点），再用常规方法进行发泡和脱模〔28〕。其优点是能减少气孔，并省去脱脂的步骤。

缺点是当切除飞边时，泡沫本身的颜色会显现出来。制品凹槽部位不能用这种方法涂覆。

后涂覆 对于后涂覆加工，制品必须除去飞边，需要时必须修补，并且必须除去残留的脱模剂。脱模剂可用1,1,1-三氯乙烷蒸气脱脂，制品在1,1,1-三氯乙烷中保留约40~90秒。待三氯乙烷蒸发以后（如在90~120℃下，30分钟以后）才能开始喷涂。在蒸气脱脂后除掉飞边时，在涂覆之前必须进行二次清洗，以除掉尘埃和少量汗渍。用高压洗涤剂清洗，然后干燥（在100~130℃下干燥10分钟），就足以满足要求。低密度制品只涂一次，而高密度制品则始终要先进行底涂。这样可以堵塞制品上微孔和保证与基材的良好粘着。最好采用单组分聚氨酯体系进行底涂。这种底涂涂料在100℃下干燥5分钟，或在80℃下干燥10分钟。加有颜料的表面涂层必须满足以下的要求：在低达-30℃下具有低温弹性，良好光泽保持性，风化时不发脆和具有良好的修补性。已发现双组分聚氨酯漆可获得非常满意效果（见第十章）〔29〕。

7.3.4 软质整皮泡沫塑料的应用

7.3.4.1 汽车和其它工业应用

软质整皮泡沫在汽车工业中已获得了广泛的应用。这些材料使得样式新颖，表面设计安全功能和舒适性成为可能。小汽车、卡车和公共运输工具（公共汽车、火车、飞机）的内部部件必须满足功能要求和被动完全要求，例如用保护垫能可逆地吸收碰撞能。

扶手在小汽车和办公用具上获得了应用。安装用模制在部件内的钢或塑料插入物，将其用螺栓固定到支撑部件上来进行的。发泡的变速器、刹车手柄、家庭用品和体育用品也起类

似的作用。

模塑的边缘衬垫被用于功能家具（厨房用台架、办公桌和工作台）和小汽车（如护膝垫），公共汽车（包覆的支柱）和农机驾驶室内在易受高冲击损坏的部位。

小汽车座椅上的头枕必须满足特殊的要求。现代式样如垫枕框架头枕使用管状钢插入件，四周包覆以大约20毫米厚的整皮泡沫。张开的形状应能更好地看见四周情况，这是一项重要的安全理论。用整皮泡沫制成的方向盘在小汽车工业上已获得了广泛的应用。它们具有舒适的手感，高的功能性和一定的抗碰撞性。方向盘的中心对头部和胸部的碰撞是一个特别的危险点，大多数型号的小汽车在方向盘的外圈上都包有衬垫。软质整皮泡沫的另外一些应用是儿童座椅的衬垫，自行车或摩托车的手套以及工作座垫和运输车辆的座垫（滑雪者用吊索设备）。

在这些应用中具有很大价值的是整皮泡沫的功能性。

除了小汽车内部减震应用之外，在过去10年中还研制出了小汽车体外保护部件。在这些部件中，减震性能被用来保护小汽车的周边、防冲挡、翼子板和门在低速碰撞中（如在停车场上）免受损坏。

抗撕裂的聚氨酯整皮泡沫用于条型防冲挡和香蕉型防冲挡。这些制品的密度在 $400\sim 800\text{ kg/m}^3$ 之间，与橡胶和热塑性塑料部件相比，除具有功能方面的优点之外，还具有重量方面的优点。

最为常用的是以空气动力学为依据的柔软阻流板。套有软质聚氨酯泡沫的后视观察镜对被动安全性和气动阻力也是十分有利的。

在美国和欧洲曾对防冲挡的功能和抗碰撞性能提出了要求。它们必须可逆地而无永久性损坏地经受8次 4 km/hr 的碰撞。由此，而研制出可变形的高密度整皮泡沫防冲挡。将壁厚为 $4\sim 8$ 毫米并带有一系列垂直加强肋的空心防冲挡，安装在刚性的金属或GRP（玻璃纤维增强塑料）横梁上。采用适当的配方，这种防冲挡在 $-30\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度下具有理想的功能，并且依据于外部环境，可吸收 $50\sim 80\%$ 的碰撞能。

不同形式的功能防冲挡采用高密度聚氨酯整皮泡沫作为柔性覆盖层，它是特殊的吸能聚氨酯泡沫或蜂窝状半弹性的热塑料相结合的制品。

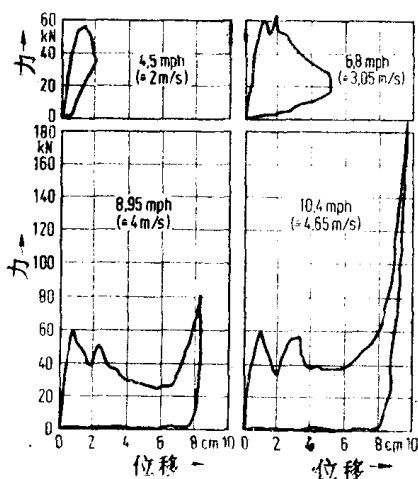


图 7-17 在实际使用试验中所获得的防冲挡力——位移示意图

一些小汽车制造厂使用由涂覆的聚氨酯整皮泡沫制作的柔性覆盖层来保护汽车前后的整个易碰撞的部位。

可逆变形的覆盖层与减震的部件的这种功能分离可以使型式和颜色式样进一步多样化。覆盖层厚 $3\sim 5$ 毫米，密度约 1000 kg/m^3 ，因此与钢和GRP相比，重量更轻而功能更多。在美国这一原理主要用于客车的制造。而欧洲的小汽车和公共汽车也已使用柔性的前后覆盖层。

对商业车辆缓冲板和前后覆盖层提出了更高的要求。坚韧材料（肖氏D硬度约为70）被用于常常不需要刚性加强肋的防冲挡型材。这些厚度为 $5\sim 7\text{ mm}$ 部件的挠曲强度足够经受住

摆锤试验即经过速度高达 4 km/h 的摆锤试验后对防冲挡或小汽车车体没有损坏。

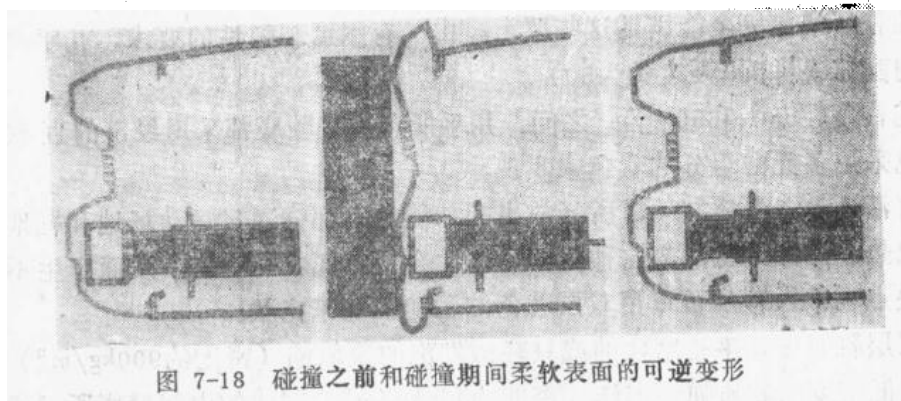


图 7-18 碰撞之前和碰撞期间柔软表面的可逆变形

7.3.4.2 制鞋工业

软质整皮泡沫已经用作鞋底材料，主要是因为它有以下一些性能：良好的耐磨性能和反复挠曲性能，优异的撕裂强度和弹性。

为适应使用要求，硬度和密度能在很宽的范围内改变。鞋底的低密度使鞋的重量轻，会提高穿着的舒适性。

鞋要适应流行式样的趋势和特殊使用的需要。鞋底材料的不同质量区别于硬度（肖氏A），密度和特殊的物理化学性能。

聚氨酯鞋底质量标准的改进与管理协会已制订出聚氨酯鞋底机械性能的测试方法和规范（RAL—RG702—1）。这些按照DIN 53543测量的规范，已成为鞋底质量评定的标准，并为所有有关工业部门所承认。

根据这些规范，高质量聚氨酯鞋底的最小值是：撕裂强度（与密度无关）平均值减去标准偏差 $\geq 3.5\text{MPa}$ ；

扯断伸长率（与密度无关）：平均值减去标准偏差 $\geq 380\%$ ；

屈挠疲劳试验：30,000次屈挠后，切口宽度最大可增加到6毫米；

磨损：平均值加上标准偏差 ≤ 300 毫克；

耐撕裂性能：平均值减去标准偏差 $\geq 7\text{kN/m}$ 。

流行的步鞋所用的鞋底几乎都是采用以聚醚和聚酯为基的原料制作的。流行的鞋要求各种各样的表面纹理或高质量的光滑表面，并且所有这些都与各种不同的颜色和光泽相结合。通过特殊表面处理（涂刷）来模仿皮革表面一直都是完美无缺的。采用浸涂和可能的后修整方法就可以经济地满足这些要求。但是这一点不包括把鞋底直接发泡模制到鞋面上这一加工方法。照片上所示的鞋底是硬的到半硬的（肖氏A硬度为60~70），以便获得必要的鞋跟挺性和避免通过比较薄的鞋底传导街道的凹凸不平。此外，女式凉鞋的细鞋跟还含有一种模型热塑性塑料衬垫。这种衬垫起着硫化橡胶或热塑性聚氨酯耐磨鞋跟衬垫的、固定点的作用。

将鞋底直接发泡模制到鞋面上这种经济的工艺方法主要用于舒适的闲暇时穿的鞋。

鞋的粗糙或华美的特点可以在鞋中使用的多元醇组份的着色或用后喷涂着色来实现。第一种情况可以获得无光泽的暗色调，而喷涂则能使表面获得特定的色调。

对于这些类型的鞋，可使用聚醚或聚酯为基的配方，密度一般在 $500\sim 600\text{kg/m}^3$ 。由于肖氏A硬度在大约45~55之间的鞋底拱型高度小和鞋底比较厚，对挠曲疲劳强度要求较高。这一点在鞋底的外形设计和材料的选择时必须考虑进去（见鞋底设计建议一节）。

今天运动鞋越来越多地用作闲暇时穿着的鞋。下面专门讲真正的运动鞋。

运动鞋的重量应尽可能地轻，舒适，带有弹跳性好的鞋底，并且有极高的耐磨性能。

聚氨酯整皮泡沫完全能满足这些要求。由于有耐磨和弹性的要求，几乎都是使用软质聚氨酯型为基的配方（肖氏A硬度约为50）。

鞋底的密度在550和650kg/m³之间。几乎所有这些鞋底都采用经济的直接发泡法制造。鞋底的着色采用多元醇组分的着色来实现。

在体育活动中，身体制动时所释放出的动能绝大部分通过运动场地和鞋地表面之间的摩擦而转化成热。泡沫聚氨酯的这种低的导热性会使鞋底表面生热，从而产生不良的耐磨性能。这些缺点在很大程度上可以用双层着色的运动鞋底来克服。

这种双层鞋底由几乎是密实的或只轻微发泡的聚氨酯（密度约900kg/m³）制成的薄形工作表面和较低密度的软质弹性泡沫（密度约450kg/m³）制成的中间鞋底所组成。

较新的更耐磨和耐热的配方可获得好得多的使用性能。

安全鞋有特殊的要求。

DIN 4843中1~4页对安全鞋底规定了以下一些性能：机械性能，根据DIN 53543测量；水解老化（70℃×7天，相对湿度100%）后机械性能下降不大于20%；电阻必须在0.1~100MΩ之间，以防与带电荷部件接触时遭受放静电和过高流的危害；耐燃油和耐油性能（在标准化试验介界中溶胀<10%）。

特殊的配方能满足这些要求。由于要求具有耐燃油和耐油性能，只能使用聚酯型聚氨酯。加入适当的添加剂还可获得导电性。几乎所有带有聚氨酯鞋底的安全鞋都采用直接发泡法制造。将保护足尖的钢鞋尖和防止钉子穿通的钢鞋底固定在模具内并在一次加工中模制到鞋上。

这些鞋底的硬度选择于肖氏A硬度在65~70之间，密度在650~750kg/m³之间。图7-44表示出鞋帮和鞋底由不同类型和不同颜色聚氨酯体系制造的安全靴。

用于医疗和食品工业的可洗涤可消毒的鞋也可用聚氨酯软质整皮泡沫制造。

聚氨酯鞋底的其它应用有：儿童鞋，特种运动鞋，楔形鞋跟和用织物或皮革或类似皮革产品包覆的鞋底；还有带有直接发泡鞋底的越野滑雪鞋。

结构建议 鞋底外形设计对聚氨酯鞋底的功能和预计寿命是极为重要的。恰当的设计可避免鞋底过于伸长。必须遵循下列原则：

外形的凹部不应平行于鞋底的弯曲线，必须避免外形凹部的棱角过大。

行走时厚鞋底比薄鞋底会产生更大的应力。弯曲时鞋底底侧处于拉伸状态，所产生的伸长率有限。伸长率随鞋底厚度的增加而增大。

因此，带有平后跟的柔性鞋底厚度不应超过12mm左右，并且应用更柔软的配方制造。

拱形高度系鞋后跟高度和鞋前端部位鞋底厚度之差。该值越大有效弯曲角度就越小，弯曲应力就越低。

在宽后跟鞋的情况下，鞋底的弯曲角度与脚的弯曲角度不完全相同，因此，弯曲应力会减小。

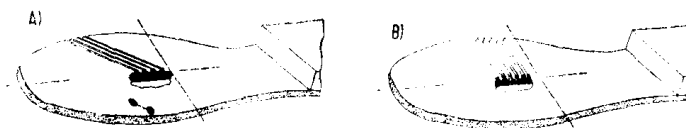


图 7-19 与弯曲线成一定角度的外形设计 (A)，正确；
右：与弯曲线平行的外形设计 (B)，错误

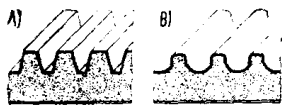


图 7-20 不好的设计 (A),
较好的设计 (B)

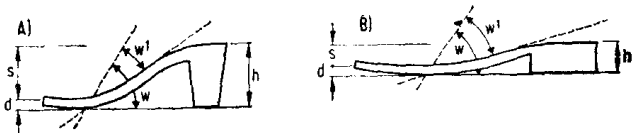


图 7-21 鞋跟示意图

h —后跟高度； d —鞋底厚度； s —拱形高度； w —最大弯曲角度；
 w_1 —由于拱形高度而产生的实际弯曲角度

7.4 硬质聚氨酯整皮泡沫塑料

7.4.1 制 造

在室温为液体的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 型体系,可用于硬质聚氨酯整皮泡沫的制备。在多元醇方面,最好用聚醚型,因为它们具有性能和成本方面的优点。

原料制造厂通常以完全配合的多元醇供应给用户。除聚醚外,这些配料中还包含如催化剂、扩链剂和最常用的硅酮型表面活性剂等添加剂。

用户只向这种多元醇配料中添加发泡剂。不含发泡剂的多元醇配料在室温下呈液体状态。依据配料中聚醚的用量、分子量和官能度,其粘度范围在100~800mPa·s之间。

聚氨酯硬质整皮泡沫用的最好发泡剂是低沸点的卤代烷烃。标准的发泡剂为一氟三氯甲烷,可得到满意的表面。为进一步改进表皮,可将这种发泡剂的40%用一氟三氯乙烷或二氯甲烷取代。

在硬质聚氨酯整皮泡沫的许多应用中,较低的燃烧性是必不可少的。这可通过加入阻燃剂来实现(见3.4.6)。

把惰性固体添加剂或填料加到一种或多种反应组份中这种方法越来越普遍。在使用这些填料(如玻璃纤维、硫酸钡)时,务必注意:未加控制的从而未经计算的填料水分含量或固体沉积的形成,不能危及到RIM物料的均匀性和正确的制备。

硬质聚氨酯整皮泡沫的着色可通过加入色浆来进行(见3.4.11)。因为这些泡沫会变黄,因此着色只限于土色调和暗色调。

硬质聚氨酯整皮泡沫生产的重现性好的基本条件是保持原料的恒温($\pm 0.5^\circ\text{C}$),以及保持原料规定的核化程度^[30]。

原料温度的改变可能危害到混合质量并产生不同的加工特性(乳化时间,凝胶时间),也会产生不同的流动特性(空气的留存和脱模问题)。

对于许多聚氨酯硬质整皮泡沫来说,通过添加气体进行核化是形成芯内具有细小的规则泡沫结构的基本要求。为了保持所需的核化程度,建议使用带有控制器的核化装置(见4.3.6)。

在多元醇的贮罐中使用慢速运转的搅拌器能产生良好的均匀性;如果有固体填料悬浮在多元醇中,这一点是极为重要的。贮罐中液面必须尽可能保持不变;这样会在多元醇混合物中使发泡剂的含量保持不变尤其是在较高的温度下。如果使液面下降太多,从而使液面上空间增大,那么发泡剂就会从多元醇-发泡剂混合物中蒸发出来。

7.4.2 性 能

聚氨酯硬质整皮泡沫的性能取决于聚氨酯基质材料的组成及其夹层状的结构^[31]。

此外,性能也取决于泡沫制品的密度生产厂可以通过改变加工参数在很宽的范围内改变整皮泡沫的密度。所以,整皮泡沫通常用表示性能取决于密度的性能范围描述^(5,8)。

在美国,硬度聚氨酯整皮泡沫塑料是采用热塑性材料所使用的相同方法进行试验的。然而,在西德,专为硬质聚氨酯整皮泡沫制订了试验方法。这些试验在DIN 53432中作了阐明。

试样是块制的10毫米厚的薄片。它们是在其密实的表皮完整无损的情况下进行试验的。在没有把不同密度分布考虑进去的情况下,所得的试验值是不能外推到任何其他厚度的模塑制品上的。

在DIN53432中,说明了测定下列性能的试验方法:密度、挠曲强度、在10毫米和20毫米垂度下的挠曲模数、扯断垂度、冲击强度、抗张强度、撕裂强度、扯断伸长率、导热性,在厚度方向上的密度梯度和螺钉的握持力。

一组给定性能总是表示特定的聚氨酯体系。某些性能如导热性和声学性能在很大程度上与具体的聚氨酯成分无关。但是,其它一些性能却随具体聚氨酯体系的改变而明显地变化,例如挠曲和拉伸试验所得的那些性能就是如此。

下列说明讲的是聚氨酯硬质整皮泡沫的典型的具有代表性的性能。

密度 密度能在很宽的范围内变化。介于200~400kg/m³的密度,通常选用于不承受高机械应力的模塑制品,例如装饰性部件或仿木制品。对于承受一定物理应力的模塑制品,通常最好选用400~800kg/m³的密度。

短时间试验的机械性能 提供材料的机械性能数据的短时间试验用于提供整皮泡沫的初步说明^(32,33)。

挠曲试验性能 挠曲强度,挠曲模数和扯断垂度是在所谓的三点挠曲试验中得出的(见第九章)(表7-11)。

表 7-11 按 DIN53432 进行的三点挠曲试验,机械性能与密度的关系

性 能	密 度 (kg/m ³)	
	400	600
挠曲强度 (MPa)	25	45
在10mm垂度下的挠曲应力 (MPa)	25	44
垂 度 (mm)	10	12

扯断垂度与密度的关系比挠曲强度和挠曲模数与密度的关系要小些。这一试验仅仅在20毫米以下的垂度下进行。通常,较坚韧的聚氨酯体系在这一垂度下不会扯断。在那些情况下,只能得出在10或20毫米垂度下出现的弯曲模数。

拉伸试验性能 在拉伸试验中(见第九章)试样伸长率是在不断增加的拉伸应力下测定的。拉伸应力增加到试样断裂为止(表7-12)。抗张强度和扯断伸长率数据,如果将其与模

表 7-12 按 DIN53432 进行的拉伸试验,机械性能与密度的关系

性 能	密 度 (kg/m ³)	
	400	600
抗张强度 (MPa)	8	18
扯断伸长率 (%)	7	7

数相联系，可以得出所研究的材料的坚韧性数据。

弹性模数 弹性模数（模数E）是描述工业应用的硬质整皮泡沫的一种主要数据（表7-13）。

表 7-13 按 DIN53432 测得的模数与密度的关系

性 能	密 度 (kg/m^3)	
	400	600
弯曲模数 (MPa)	600	1,050
拉伸模数 (MPa)	350	600

模数E通过改变聚氨酯基质材料的化学组成可在很宽的范围内变化。此外，模数E与模塑制品的密度有很大的依赖性。

模数E可用屈挠试验以及拉伸试验测定。如DIN53432和53432标准所述，对厚而短的试样的弯曲模数值高于相应的拉伸模数值。对于均匀的塑性材料（如热塑性材料），拉伸模数值通常高于弯曲模数值。

剪切模数 与模数E不同，剪切模数与试样的形状完全无关。剪切模数和模数E相互成比例。

剪切模数与温度的依赖关系（图7-22）按DIN53445标准用扭转振动试验测定。

特别令人感兴趣的是在高温和低温下所测得的值。这些数据表示材料能使用的温度极限。体系I在大约110°C下软化，而体系II主要是通过聚异氰脲酸酯结构连接的，在高达200°C的温度下也不呈现明显的软化。

压缩试验性能 硬质整皮泡沫，由于其高的密度和显著的夹层结构，非常耐压缩。在软化点以下的宽范围内，压缩力几乎保持不变。在10%的压缩下（密度600 kg/m^3 ，23°C），压缩力为12MPa。

冲击性能 必须指出，冲击试验（见第九章）所获得的数据来自几何形状简单的小试样。不能把它们简单地转用到任何形状的模塑制品上，因为这些数据与模塑制品的几何形状有密切联系。

抗冲击性能可通过聚氨酯基质材料的化学组成的改变而在很大范围内变化。但是，高抗冲击性能通常与较低的弹性模数有关。

除冲击试验外，还可用落球试验来测定抗冲击性能。但是，这些数据必须单独地进行解释。把它们与摆锤冲击回弹试验所得的数据进行比较。

现已证明落球试验可用来评价涂覆的整皮泡沫体，以便测定涂料对试样抗冲击性能的影响。必须指出，只要涂覆部位是在冲击背面的拉伸区，这种试验方法就能给出有价值的的数据（表7-14）。

长期试验的机械性能 为了证实硬质整皮泡沫对于特定应用是否合格和有效，不仅要知道短时间的试验所得的性能，而且还要知道泡沫在机械应力下在较长时间内的性能，这一点

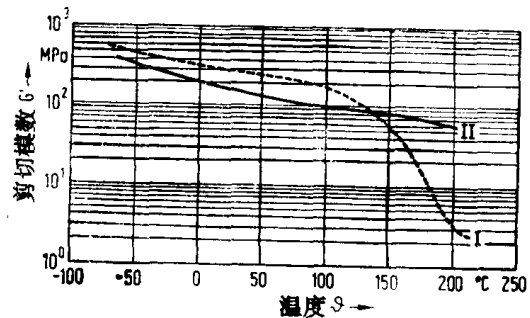


图 7-22 剪切模数 G' 与温度的关系
(DIN53445, 密度600 kg/m^3)

表 7-14 两种聚氨酯整皮泡沫的坚韧性能 (密度: 600kg/m³)

性能	体系	
	I	II
冲击强度 (kJ/m ²)按 DIN 53432	20	60
落球试验 (cm) 按 BS 2782/606 B. u. C 球的质量: 1.37kg	40	200

是非常重要的。模塑制品的形状和结构影响其长期性能的程度与聚合物性能相同。由于这个原因, 长期试验常常用原型模塑件来进行。

在解释长期试验结果时, 必须认识到对超过试验期的外推是不允许的。此外, 必须明白, 为了缩短试验时间而强化试验的条件(温度、应力、介质)是有问题的。

蠕变试验 在蠕变试验中, 试样的变形是在较长时间内在不同的负荷和温度下测定的。用收集到时间-变形数据可以计算出等时应力变形曲线。用这种曲线能导出蠕变模数。这种数据可帮助设计工程师去补偿材料在负荷下的蠕变。

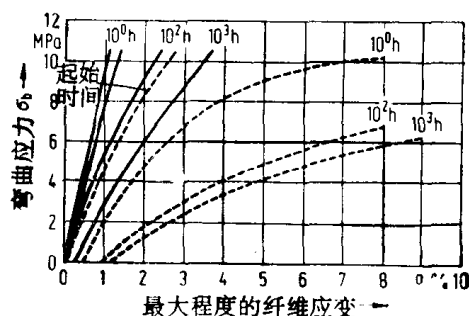


图 7-23 根据 DIN 53444, 在两种温度下的等时剪切应变曲线 $l=23^{\circ}\text{C}$ 的封闭曲线, $l=70^{\circ}\text{C}$ 的开放曲线; 密度 $550\text{kg}/\text{m}^3$

动态试验的机械性能 在疲劳试验中(见第九章), 聚合物材料的长期强度是在不同振动负荷下测定的, 并且用测定 10^7 振动频率试验后不使试样断裂的负荷的方法描绘的 Woether 曲线图进行评价。从这一数据就可以明了使用时间与振动负荷大小之间的相互关系。

Woehler 曲线图逐渐接近一个极限值。低于那个曲线, 就可以求出不产生振动断裂的负荷。

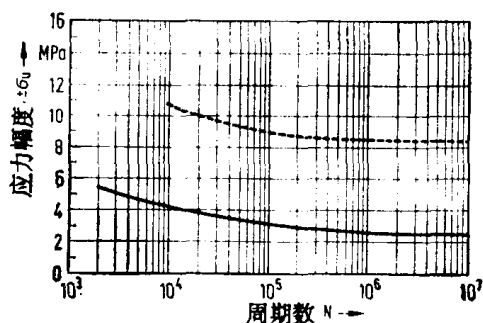


图 7-24 疲劳曲线

循环负荷模式中允许应力与循环次数 N (使用寿命) 的关系。试验条件: 23°C ; 50% 的相对湿度; 循环次数 $n=420\text{rpm}$; 密度为 $600\text{kg}/\text{m}^3$; 脉冲拉伸应力范围 (封闭曲线): Buchmann 试条大约 $100 \times 10 \times 10\text{mm}^3$; 最小应力 $\sigma_a=0.45\text{MPa}$; 脉冲应力 $\sigma_{a,ck}=5\text{MPa}$; 交替挠曲 (开放曲线): 哑铃形试片为 $200 \times 15 \times 10\text{mm}^3$

机械性能与温度的关系 硬质聚氨酯整皮泡沫有着显著的硬塑特性。在提高温度时, 聚合物材料软化而不融化。进一步提高温度便会引起聚氨酯基质材料的分解。

热膨胀系数 热膨胀系数是描绘模塑制品的尺寸变化与温度关系的物理量。通常, 这一变化是可逆的。但是在温度高于 60°C 的第一期加热时, 会出现不完全可逆的现象。如在较高温度下因扩散而失去泡孔中的气体和聚合物基质材料, 发生化学变化一样, 不可逆过程超过了聚合物材料的可逆行为。经反复加热和冷却以后, 表皮和内芯的热膨胀系数值的差异将趋于平衡。只有在低于 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度下才能观察到热膨胀系数与密度的关系, 因为在这些情

况下泡孔内气体的膨胀才明显地超过了聚氨酯基质材料的膨胀。在密度为 $600\text{kg}/\text{m}^3$ 时,

平均热膨胀系数为 $80 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

升温时的性能 为了描述硬质聚氨酯整皮泡沫升温时的性能，已将一个特殊的试验方法增补到DIN53432标准内。

表 7-15 根据 DIN53423, 在 600kg/m^3 的密度下试样的热下垂试验

体 系	I	II
热下垂温度, $^{\circ}\text{C}$	110	190

把试样的一端夹持住，在试样的另一端施加恒定负荷。将试样以 50K/hr 恒速加热。将试样自由端向下垂10毫米时所观测的温度作为热变形温度记录下来。低弹性模数的材料不能用这种方法进行评价，因为在室温下，向试样施加 0.3N/cm^2 的机械负荷已经使试样产生很大的变形。

试样 I 和 II 的热变形性能的不同值在较高温下与剪切模数温度曲线的变化趋于平行。

长期性能 如所预计的那样，蠕变曲线在较高的温度下对负荷和时间的依赖关系比在室温下要大。

暴露于光和大气中 硬质聚氨酯整皮泡沫在光谱的紫外区吸收量大。这就意味着，如果将这种泡沫暴露到大气中，它们就会吸收日光中的高能量紫外线^[34]。聚合物材料的色泽便发生改变。如果将先前已暴露在大气中的整皮泡沫的表皮放在显微镜下检验，就在表面上看到裂纹。这些裂纹会使模塑制品外观粗糙，抗张强度降低。但其它机械性能基本保持不变。

耐溶剂性能 硬质聚氨酯整皮泡沫象大多数聚氨酯产品一样能耐许多腐蚀性溶剂的侵蚀。

整皮泡沫在各种溶剂中所经历的变化示于表7-16。

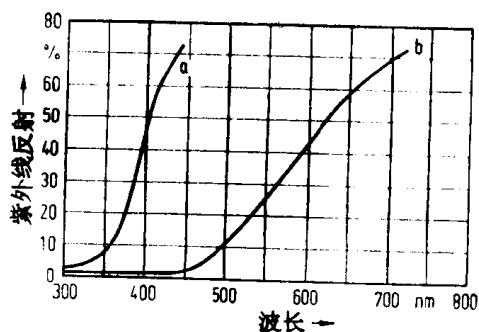


图 7-25 以芳族异氰酸酯为基础的硬质聚氨酯整皮泡沫的紫外线减弱曲线
a—未暴露于大气；b—暴露于大气1000小时

表 7-16 浸泡于各种介质中1000小时后增重百分率

10	20	30	40	50	60	70	80%	破坏性介质								
■ 烃类	■ 三氯乙烷	■ 无机酸	■ 有机酸水溶液	■ 过氧化氢水溶液	■ 甲醛水溶液	■ 无机碳水溶液	■ 氯苯	■ 硝基苯	■ 醇	■ 有机碳	■ 酯类	■ 三氯乙烯	二氯甲烷	酮	二甲基亚砷	二甲基甲酰胺

吸水性 在聚氨酯基质材料中，水汽起着增塑剂的作用。这尤其会影响到长期的使用性能。在正常条件下浸入水中时，硬质聚氨酯整皮泡沫吸水非常少，因为硬泡是闭孔的。随着温度的提高，吸水增加。

对水蒸气的渗透性 硬质聚氨酯整皮泡沫的低吸水性表明对水蒸气的渗透性也低。根据DIN53429标准，在10毫米厚的试样上观测到的水汽渗透量每天约 $0.15\text{g}/\text{m}^2$ 。

导热性 硬质聚氨酯整皮泡沫的导热性取决于模制品的密度。密度愈小，导热性愈低。

声学性能 硬质聚氨酯整皮泡沫的声学性能特别令声频器材工业感兴趣。在声频范围内所标绘的整皮泡沫的吸声性与木材差不多，有时甚至优于木材。

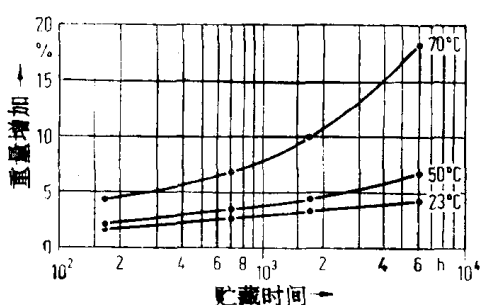


图 7-26 浸在水中，增重与浸泡时间和温度（23，50和70℃）的关系

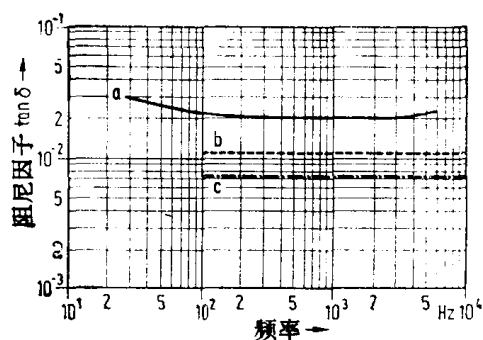


图 7-27 机械阻尼与声频的关系
a—硬质聚氨酯整皮泡沫；b—橡胶；c—松木

开孔 硬质聚氨酯整皮泡沫闭孔占多数。开孔一般为0.5~1.0%。

电学性能 聚氨酯整皮泡沫是一种良好的电绝缘体。虽然不同聚氨酯体系确实表现出不同的电学性能，但可以给出足以能说明大多数硬质聚氨酯整皮泡沫的电学性能的平均值。

击穿电压和电场强度的测定

DIN 53481标准/VDE 0303/2标准 123kV/cm

表面电阻

DIN 53482标准/VDE 0303/3标准 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$

过渡率或击穿电阻

DIN 53482标准/VDE 0303/3标准 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

介电常数

50Hz~1MHz

DIN 53482标准/VDE 0303/4标准 2.6

介电损耗系数

50Hz~1MHz/100V

DIN 53483标准/VDE 0304/4标准 0.023

跟踪阻抗

DIN 53480标准/VDE 0303/1标准 KA=3C

KA=600

KC=600

在明火中的性能 为了描绘塑料的燃烧性已制订出了各种试验标准(见第九章)。这些标准用来评价塑料的可燃性并将其与塑料在实际使用中所具有的危险性相联系而加以考虑的。

建筑行业中对可燃性的要求与电器设备不同。因此,必须根据应用来选择正确的燃烧试验方法,用以评价模塑制品。

DIN4102是建筑行业的一个重要标准。根据这个标准通常把硬质聚氨酯整皮泡沫定级为B2。

在Underwriters实验室的试验中(题号94),把特殊体系定级为V-0。这一额定级别在一些国家如美国的电器设备行业来说是重要的。

收缩性能 通过聚氨酯原料的反应获得了聚合物形态,这种聚合物形态受各组份化学结构、加工参数和模塑制品的几何形状的影响。聚合物形态的变化表现为模塑制品的尺寸比冷模具明显变小。这种尺寸的缩小就叫做收缩。

在脱模时所观测到的收缩不能保持恒定,它还会通过后熟化交联或气体扩散过程而进一步变化。在多数情况下,两、三天后收缩的变化才变得微小。当冷却到室温时,多数整皮泡沫约有0.4~0.8%的收缩。这个收缩范围是用密度为 600kg/m^3 的 $1000\times 500\times 10\text{mm}^3$ 模塑制品测定的。几何形状的影响或加工参数如模具的两个部分温度不同会使模塑制品因收缩作用而产生翘曲。

7.4.3 表面处理

渗到模具卸开线的聚氨酯材料通常以聚氨酯薄膜(飞边)的形式粘在模制品上,制品脱模后,用刮削工具将它除掉。

在大规模生产中,采用自动修整装置。以机械方法从模制品上除去飞边。

滚道结块可在除掉飞边的同时除掉。

由于滚道和模腔之间的过渡部位上有厚度大于2毫米的壁,导致模制品在修整时不可能不损伤密实的表皮。这些部位必须在其后涂覆工序之前进行修补。对于这些缺陷的修补,应遵守与软质聚氨酯整皮泡沫相同的规则(见7.3.3.5)。

为了改善制品的外观,可在聚氨酯整皮泡沫表面上涂一层涂料。虽然看起来这种方法似乎非常好的,但几个关键点必须注意:为了制备低密度仿木制品,通常使用模内涂层,它能精确地复制出模具表面的木纹。为加速不同涂料的熟化,温度需要在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 的范围内。

若涂料挠曲性(伸长率)不够,尤其在试验时涂覆部位在冲击的对面对话,涂覆的模塑制品的耐冲击性能就会出现明显地损失。

装配 由于技术和经济上的原因必须有一道装配工序。例如,在用聚氨酯整皮泡沫型材制造窗框时,可用另一道工序把各种不同长度的型材组装成窗框。

粘接 聚氨酯整皮泡沫最好用以聚氨酯、环氧或聚酯为基的双组分粘合剂粘接。这些粘合剂与聚氨酯的分子基团相反应,并同时通过机械粘合和化学粘合进行粘接。如果要把其它

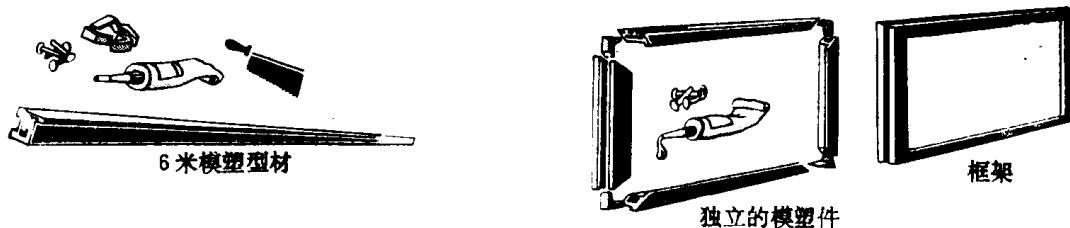


图 7-28 用粘接法的各种型材(从6m模塑型材料上切制a;分离模型b和以一步法发泡框架的方法c)制造聚氨酯窗框

材料粘接到聚氨酯上，必须对粘合剂进行调节，以适应于这两种材料的要求（见第十一章）

螺丝 用螺丝连接硬质聚氨酯整皮泡沫具有优良的剪切和拔脱强度。如果螺丝连接有时要拆卸和重新组装，应把螺丝插入件直接发泡到模塑制品内。在发泡操作之前，将这些螺丝插入件放置在模腔内，这样就被埋置在聚氨酯泡沫中。

螺丝插入件也可后来模压到装配孔中。

通常自攻木螺丝或金属片螺丝是直接拧进整皮泡沫的。5毫米平头和圆头螺丝（按DIN 96）的拔脱力与预钻孔和模塑制品的密度都有关系。预钻孔不应超过螺丝直径的40%。与木材相比，硬质整皮泡沫的拔脱力介于枞木与红杉之间。聚氨酯模制品可采用木材加工的工具进行加工。

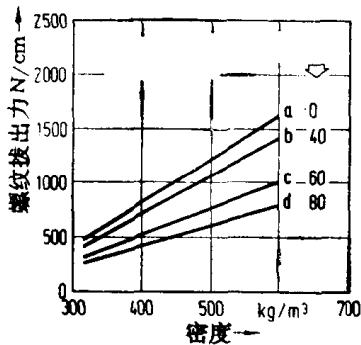


图 7-29 5毫米圆头木螺丝（按DIN96）的拔脱力与所钻的装配孔直径的关系

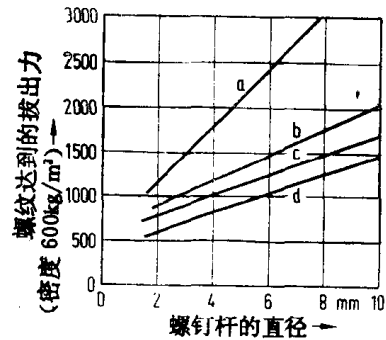


图 7-30 5毫米圆头木螺丝（按DIN96）的拔脱力与不同木螺丝直径的关系
a—白桦木；b—枞木；c—红杉

7.4.4 应用

一般的准则：

硬质聚氨酯整皮泡沫的应用取决于材料的优良性能、多种可供选择的结构、设计的灵活性和低廉的加工。

夹层结构可以使低密度材料获得高的强度。尽管模塑制品密度低，但硬质聚氨酯整皮泡沫的表皮在韧性、表面硬性、抗龟裂和耐磨性能方面可与非泡沫材料相媲美。

用硬质聚氨酯整皮泡沫制造的模制品，壁厚可在很宽的范围内变化。基本上，壁厚可为几毫米到几厘米。

由于模塑制品的密度能在很宽的范围内选择，所以用硬质聚氨酯整皮泡沫可以制造很厚的制品。可以通过增加壁厚而同时减小密度的方法来实现，从而使制品的总重量保持不变。

另外，加工工艺还有可能加进增强材料，如金属材料，以便获得尺寸高度稳定的结构。它还允许在材料中加进其它嵌入件，例如固定装置，用这种方法将结构连接起来和将机械负荷分布均匀。

硬质聚氨酯整皮泡沫可给设计者在式样设计上提供很大的自由度。这可以通过改变模塑制品的重量来达到。重量可为几克到几公斤，在特殊情况下，可达100公斤左右。

这类材料具有非常好的流动性，可以制造面积很大的和外形复杂的制品。

由于这类材料可精确的复制模具表面，可以制成许多不同的表面纹理。另外，在一个部件中能加进多层壁厚和部件厚度可赋予设计以许多可能性。由这类合成材料制得的成品和半成品在建筑业、运输和汽车工业、家具工业、体育和娱乐行业，以及工业制品的生产中获

得了应用。

对于用于建筑领域的制品，塑料的最重要的性能是应有优良的热稳定性、良好的尺寸稳定性、耐老化和耐腐蚀性能和优良的热性能。

优良的隔热和隔冷性能来源于聚氨酯硬质整皮泡沫的泡沫结构和泡沫内芯的非常低的密度。为了用实例说明硬质聚氨酯结构泡沫在建筑领域的许多不同应用，特引证了下列一些制品：屋顶排气孔、天窗、连接件、屋顶排水沟、方的和长的天窗框、屋顶出口框和天窗框、滚动式百页窗壳体、窗台、阳台内衬、天花板和墙壁板、管道梯阶、通风管、结构元件、排水沟、扶手、装饰条、门框、窗框和窗户型材。

通过对金属增强型材的包封来改进结构的方法主要用于各种窗框和型材的生产。硬质聚氨酯结构泡沫与金属型材之间的互锁连接保证有很高的尺寸稳定性和扭转韧性。此外，用一镶嵌的增强金属角材可保证窗框角的连接韧性。

用金属型材增强的聚氨酯结构泡沫，制造的窗框表现出很低的热膨胀系数（ $15 \sim 25 \times 10^{-6} K^{-1}$ ）。这就有可能制造出密封的节能的窗户。

在门窗制造中，硬质聚氨酯材料作为铝型材的绝热材料具有极其重要的地位。为了在各种密度（ $200 \sim 1200 kg/m^3$ ）下取得最佳的发泡效果，在生产中，实际上采用了不同的技术。

在汽车工业中，用硬质聚氨酯结构泡沫制造的模塑制品已用于加热器和空调器的壳体、控制台、仪表板、车顶制件、框架、阻流板以及引擎、车体和内部装饰部位的各种衬层。

硬质聚氨酯结构泡沫与其它材料相结合可用来生产手感柔软的轻质时髦的内部装饰面板，这是用一单独的表面层（例如，带有各种可修饰的表面的热塑性塑料板或织物）以一步模塑法与低密度硬质聚氨酯结构泡沫粘接而成的。

硬质聚氨酯结构泡沫能用来制造各种塑料家具，以及与其它材料组合的家具。必要的表面层通常用抗擦伤和切割以及光稳定的涂料来制作。另外，用硬质聚氨酯结构泡沫生产模塑制品的工艺也可精确地复制出模具表面花纹如木材的纹理。

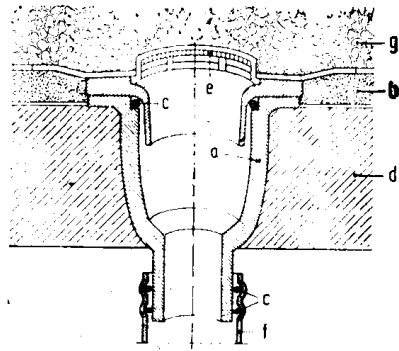


图 7-31 屋顶排水制件和聚氨酯硬泡屋顶绝热板连接的剖面

a—硬质聚氨酯整皮泡沫；b—硬质聚氨酯泡沫；
c—弹性体密封件；d—混凝土；e—热塑性塑料（PVC）滤网；f—排水管（PVC）；g—石子

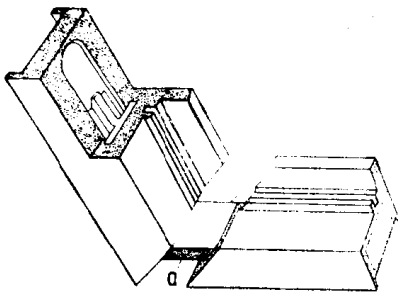


图 7-32 窗户型材剖面图

用模压铝增加，聚氨酯重量为 $1.0 \sim 1.4 kg/m$

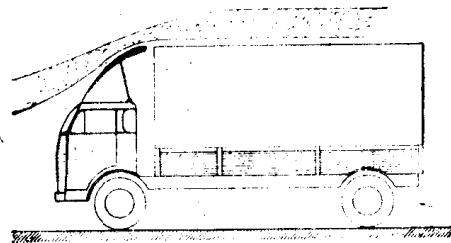


图 7-33 卡车的导流板

大面积的导流板在背面用肋条增加

家具领域中的应用包括单人沙发、长沙发和床、桌椅。洗涤盆和坐浴盆应符合卫生要求。

学校儿童的书桌和椅子，实验室的器具和零售商品贮藏器具是硬质聚氨酯结构泡沫塑料

的日益增长的应用领域。

良好的隔音性能可使其应用于电视机、收音机、扩音器、收录机和音箱的外壳。

体育、游戏和娱乐制品必须在有时恶劣的气候条件下经受住高的机械应力而不损坏。用硬质聚氨酯结构泡沫制造的模塑制品必须满足以上要求。下坡的和越野的滑雪板的内芯用整皮泡沫制成。整皮泡沫的其它应用还有：水上滑梯、乒乓球和网球拍、桨和划船用具、野营用具和各种附件。尤其在滑雪橇和球拍上的应用，因为反应的聚氨酯混合物的一个特殊的优点是具有非常好的粘合性能，所以它能与其它材料制成复合材料。

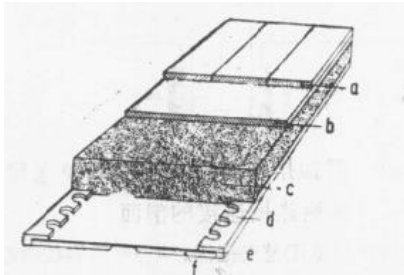


图 7-34 下坡滑雪板夹层结构示意图

a—ABS覆层；b—EP-GR的上凸缘；c—聚氨酯内芯；
d—钢边；e—EP-GF下凸缘；f—PE滑面

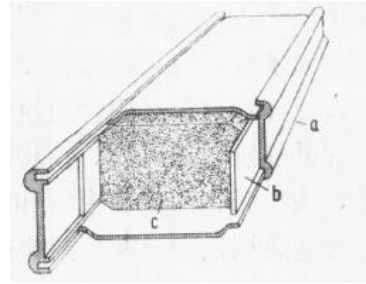


图 7-35 网球拍的框架示意图

用聚氨酯胶填芯的扭力箱 a—PA（聚碳酸酯）；
b—Aln（铝）；c—PU（聚氨酯）

聚氨酯整皮泡沫也用于电气、电子、机器制造、办公用具、音响设备、数据处理装置和仪器等方面。

许多应用的实例有：电缆连接器和配线器外罩，开关箱，电缆盘；计算机外壳，复印机，计算器、打字机和电传机。

7.5 增强聚氨酯整皮泡沫塑料

增强聚氨酯整皮泡沫是在70年代末开始使用的。它们优于软质聚氨酯整皮泡沫之处有：较高的韧性，较高的热变形温度和较低的热膨胀系数^[85,86]。

7.5.1 生产

软质聚氨酯整皮泡沫主要用作基质材料。碾碎的矿物质如白垩、石膏、硅酸盐，以及云母和切碎或碾碎的玻璃纤维用作填料^[87~89]。切碎的玻璃纤维是由800股纤维线切成3毫米或1.5毫米长（切断纤维）而制成。这是目前市售的最短纤维。碾碎的纤维是增强聚氨酯整皮泡沫更为重要的一类纤维，它们用锤式粉碎机粉碎，而后过筛。在许多国家（例如美国），这些纤维是根据粉碎机筛孔尺寸分类的。因此1/32"，1/16"和1/8"这些数字仅仅指筛的尺寸，而不表示纤维的长度。碾碎纤维始终是用长度分布来表示特征的。纤维的长度分布曲线通常在0.03和0.5毫米之间显现出最大值。

原料的制备 用RIM方法生产加有填料的聚氨酯体包括对各个液体组分与填料进行预混。在理论上，把填料添加到两个组分中是可能的，但是，实际上，通常只向多元醇添加填料。

添加填料时的关键因素是：填料和原料之间可能进行反应（如异氰酸酯可与粘合剂或填料中的残余水分相反应）；填料的与粘度有关的沉淀行为；反应组分的混合比例；成品的填料含量。

填料是用装有搅拌器的特殊贮藏混合进原料组分中的，这类贮罐可不用作发泡机的供料罐。为降低粘度，将原料加热至50℃。在添加填料时应使用特殊的加料装置对原料组分进行搅拌。

为防止填料尺寸的进一步降低，必须在尽可能短的时间内将混合物充分搅拌均匀。防止空气进入物料是绝对必要的，否则，可压缩的液体就不可能用单活塞泵精确的计量。

原料的加工 加有填料的聚氨酯体系用特殊计量装置进行加工。由于加有填料的组分具有高粘度和磨损性，计量装置必须装配有单活塞泵（见第四章）。

粒状填料只能稍微改变原料组分粘度。这就意味着固体填料含量超过150%（重）（例如，100重量份多元醇添加150重量份的填料）能用这种机器计量和混合。云母的加工含量为30~80%（重）。细片云母的添加百分比含量比粗片云母还高些。

切碎玻璃纤维（切断纤维）难以加工。即使玻璃纤维的含量低，混合物的粘度也很高。

因此，只能向原料组分中添加5~6%重量份的3毫米长的纤维。较短的碾碎玻璃纤维使物料粘度增加不多。它们在多元醇中在75%（重）下时可以进行加工。填料含量取决于图7-76所示的长度分布曲线的最高值。

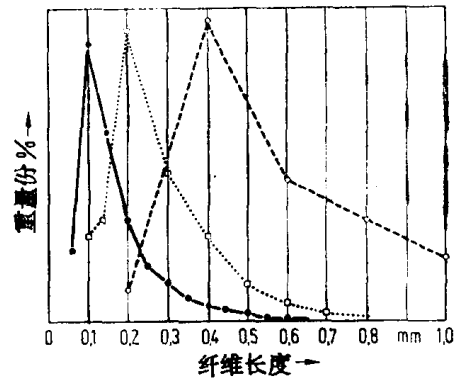


图 7-36 碾碎玻璃纤维MF-7902（最大长度约0.1mm）、MF-7901（约0.2mm）、MF-7903（约0.4mm）的长度分布图

7.5.2 填料和增强材料对聚氨酯整皮泡沫塑料物性的影响

①粒状材料

粒状无机材料的化学成分对成品的物理性能没有很大影响。下列实例示出平均粒度约为10微米的碳酸钙对聚氨酯软质整皮泡沫性能的影响。表7-17示出物理性能与方解石用量的关系。

表 7-17 碳酸钙含量对软质聚氨酯整皮泡沫物理性能的影响

性 能	单 位	试 验 温 度	试 验 标 准	方解面在成品中的含量, (重量%)			
				0	15	30	40
密 度	kg/m ³	(室温)	DIN 53420	1,090	1,180	1,300	1,375
挠曲模数	MPa	(室温)	ASTM-D-790	340	360	400	425
热伸长系数	10 ⁻⁶ /K	-20~+80	VDE 0304/1	180	160	140	130
下 垂*							
1 小时后	mm	120	—	2.5	65	7.5	11
1 小时后	mm	160	—	16	16	18	20
硬 度	肖氏D	(室温)	DIN 53505	60	60	60	61
抗张强度	MPa	(室温)	DIN 53504	28	22	18	14
扯断伸长	%	(室温)	DIN 53504	300	285	245	210
冲击强度	kJ/m ²	-20	DIN 53453	—	—	—	—

* 悬梁排列试验，支点之间的距离：100mm。

产品的硬性只略有提高。挠曲模数提高约25%。在高温下的承重性能较差。在120℃和

160℃下，试样在其自重下的变形增大（下垂试验）。热膨胀系数最大可降低30%。

②片状材料

金云母（云母的一种，可以不同品级从市场上买到）是从片状矿物中选出的。实例中所选用的品种只在片晶直径方面有区别。

表7-18示出这三种云母对聚氨酯整皮泡沫物理性能的影响。与粒状无机材料相比，云母对刚性、高温尺寸稳定性和热膨胀系数这三种重要的材料性能具有良好的影响。添加20%的云母可使模数值提高3倍。同时，“下垂值”和热膨胀系数可减低50%。与未添加填料的聚氨酯整皮泡沫比较，这三种材料参数的变化程度只与成品中的云母含量有关，而与片晶直径关系不大。但是，后者确实影响着扯断伸长率、抗张强度和冲击强度值。这些数值随片晶直径减小而提高。

表 7-18 云母对聚氨酯软质整皮泡沫物理性能的影响

片晶的最大直径, mm				—	0.045	0.075	0.25
云母在成品中的含量, %							
性 能	单 位	试验温度[℃]	试 验 标 准				
密 度	kg/m ³	室 温	DIN 53420	1,090	1,270	1,255	1,260
弯曲模数	MPa	室 温	ASTM-D-790	340	950	980	970
弹性模数	MPa	+65	DIN 53513	225	650	660	750
	MPa	室 温	DIN 53513	400	1,100	1,080	1,140
热伸长系数下垂 ^①	MPa	-30	DIN 53513	850	2,120	2,390	2,170
	10 ⁻⁶ /K	-20~+60	VDE 0304/1	180	90	95	90
1/2小时后	mm	160	—	9	6	—	—
1小时后	mm	160	—	16	8	6	7
硬 度	肖氏D	室 温	DIN 53505	60	67	68	68
拉伸强度	MPa	室 温	DIN 53504	28	24	20	19
扯断伸长率	%	室 温	DIN 53504	300	120	60	15
冲击强度	kJ/m ²	室 温	DIN 53453	—	—	35	30
	kJ/m ²	-30	DIN 53453	—	35	26	20

①悬梁排列试验；支点物之间距离：100mm。

③纤维材料：玻璃纤维

添加玻璃纤维会产生定向排列；在聚氨酯基质材料中的纤维在流动方向上取向。这样便导致材料各向异性。因此对玻纤增强的聚氨酯整皮泡沫的性能的任何说明，都必须始终包括模塑本身的数据。流道的位置和取样位置（如图7-37所示）。

表7-19示出增强聚氨酯整皮泡沫的性能与玻璃纤维含量的关系。所用试样平行于流动方向取向⁽⁴⁰⁾。

产品的韧性随玻璃纤维含量增加明显提高。弯曲模数和弹性模数增加高达4倍。高温尺寸稳定性也得到了改进。在120℃下试样在其自重下的变形减少到1/4以下。热膨胀系数降低到 $40 \times 10^{-6}/K$ ，非常接近金属的数值（钢= $11 \times 10^{-6}/K$ ；铝= $24 \times 10^{-6}/K$ ）。这种热膨胀系数的降低还伴随着纵向收缩的减少。这样，玻璃纤维增加的聚氨酯整皮泡沫就能制成尺寸

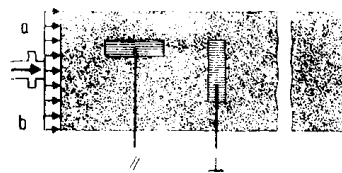


图 7-37 从试片 (800×200×4mm³)

上取样的位置

a—混合头；b—浇口；//—与流动方向平行和与流动方向垂直

表 7-19 玻璃纤维含量对聚氨酯软质整皮泡沫物理性能的影响

性 能	单 位	试验温度〔℃〕	试 验 标 准	成品中的玻璃纤维含量, %重			
				0	15	10	15
密 度	kg/m ³	室 温	DIN 53420	1,090	1,120	1,150	1,180
挠曲模数	MPa	室 温	ASTM-D-790	170	290	470	660
弹性模数	MPa	+65	DIN 53513	155	270	460	640
	MPa	室 温	DIN 53513	255	430	670	950
	MPa	-30	DIN 53513	605	870	1,280	1,750
弹性模数(-30℃)			—	3.9	3.2	2.8	2.7
弹性模数(+65℃)							
热伸长系数下垂 ^①	10 ⁻⁶ /K	-40~+80	VDE 0304/1	185	100	55	40
1 小时后	mm	120	—	6	4	2	1
扯断伸长率	%	室 温		400	360	330	310
	%	-30	DIN 53504	295	250	210	120
拉伸强度	MPa	室 温	DIN 53504	29	25	23	23
	MPa	-30	DIN 53504	52	47	35	31
硬 度	肖氏D	室 温	DIN 53505	53	57	61	62
耐撕裂增长强度	kN/m	室 温	DIN 53515	62	72	76	80
带有切口冲击强度	kJ/m ²	-30	DIN 53453	—	—	—	45
纵向收缩	%	室 温	—	1.35	0.65	0.25	0.15

①悬梁排列试验：支点之间距离：100mm。

公差很小的制品。当填料含量增加时，所有其它性能都经历着类似的变化，但玻璃纤维含量在10~15%之间的扯断伸长率值是在-30℃下测得的。

现已证明，扯断伸长率值是聚氨酯基质材料中最高填料含量的可靠指标。如果玻璃纤维含量太高，扯断伸长率会明显下降。获得均衡性能范围的最大玻璃纤维含量必须对各个聚氨酯体系进行单独测定。这种最大含量取决于聚合物的化学结构、碾碎玻璃纤维的长度和粘合剂的成分。纤维长度对物理性能的影响示于表7-20。正如电子显微镜照片所示，所用的碾碎纤维的粘合剂不包含其它增粘剂，所以在聚氨酯基质材料与玻璃纤维之间没有强的粘合力。

在流动方向上，取向的玻璃纤维长度的增加会使模数增加，而下垂和热膨胀系数值减少。在-30℃下，冲击强度也会降低。但产品的伸长率和强度受纤维长度的影响不大。

在垂直于流动方向的方向上，只有纤维直径产生影响。当各种类型纤维的直径在10和15微米之间时，在测量公差范围内，玻璃纤维含量为20%时的性能是不变的。

表7-21示出一些确实与聚氨酯基质材料形成健全的碾碎纤维长度的影响。这些纤维的粘合剂中含有能与异氰酸酯反应的官能团。原则上，这种影响与没有与聚氨酯基质材料形成健全的纤维的影响差不多。唯有扯断伸长率随纤维长度的增加而降低。在玻璃纤维与聚氨酯基质材料之间存在键合的产品的物理性能与不存在键合的产品相比较时，就中等长度(约0.1毫米)的纤维而论，可以做出如下说明：

玻璃纤维与聚氨酯基质材料之间的键合会生产出具有更好的热稳定性和更低的热膨胀系数的刚性更大的制品。同时，扯断伸长率、抗张强度和抗冲击性能值则会降低。

表 7-20 碾碎玻璃纤维长度对聚氨酯软质发泡材料的物理性能的影响 (聚氨酯基质材料与玻璃纤维键合)

类型	分布曲线最高值时的纤维长度, mm 成品的玻璃纤维含量, %	纤维长度 (mm)								
		1	2	3	4	5	6			
性能	单位	试验温度	试验标准	取样位置	1	2	3	4	5	6
密度	kg/m ³	室温	DIN 53420	—	1,090	1,200	1,190	1,220	1,230	1,230
抗弯模数	MPa	室温	ASTM-D-790	平行 ^①	340	700	850	940	1,120	1,240
弹性模数	MPa	室温	ASTM-D-790	垂直 ^①	340	500	510	525	550	540
	MPa	+65°C	DIN 53513	平行	225	735	820	850	1,000	1,100
	MPa	室温	DIN 53513	平行	400	1,110	1,160	1,340	1,520	1,670
	MPa	-30°C	DIN 53513	平行	850	2,280	2,400	2,630	2,890	3,210
弹性模数(-30°C) 弹性模数(+65°C)		—	—	—	3.8	3.1	2.9	3.1	2.9	2.9
热伸长系数	$10^{-6}/K$	-20	VDE 0304/1	平行	180	110	70	80	55	40
	$10^{-6}/K$	+65	VDE 0304/1	垂直	180	165	175	170	165	155
下垂值 ^② 1/2时后	mm	160°C	—	平行	9	5	3	4	2	1
	mm			垂直	9	8	9	7	6	4
硬度	肖氏D	室温	DIN 53505	—	59	62	63	64	63	64
扯断伸长率	%	室温	DIN 53504	平行	300	180	205	200	200	195
	%	室温	DIN 53504	垂直	300	235	225	215	225	215
抗张强度	MPa	室温	DIN 53504	平	28	23	25	28	26	28
	MPa	室温	DIN 53504	垂直	28	24	24	27	24	25
冲击强度	kJ/m ²	室温	DIN 53453	平行	—	—	—	—	—	—
	kJ/m ²	室温	DIN 53453	垂直	—	—	—	—	—	—
	kJ/m ²	-30°C	DIN 53453	平行	—	50	60	50	45	40
	kJ/m ²	-30°C	DIN 53453	垂直	—	>75	>80	>65	>60	>75

①与流动方向平行。

②悬梁排列试验；支点物之间的距离：100毫米。

表 7-21 碾碎纤维的长度和含量对聚氨酯软质泡沫的物理性能的影响 (聚氨酯基质与玻璃纤维键合)

玻璃纤维的类型		分布曲线最高值时的纤维长度, mm									
成品中的玻璃纤维含量, %		1	1	1	1	1	2	3	3	3	3
性能	单位	0	0.03	0.03	25	25	20	0.1	20	0.1	25
性能	单位	试验温度									
性能	单位	试验标准									
性能	单位	取样位置									
密度	kg/m ³	1,090	1,230	1,270	1,270	1,200	1,200	1,230	1,260	1,230	1,260
挠曲模数	MPa	340	985	1,170	1,170	1,080	1,080	1,210	1,400	1,210	1,400
弹性模数	MPa	340	540	590	590	520	520	550	590	550	590
	MPa	225	855	1,160	1,160	1,065	1,065	1,210	1,380	1,210	1,380
	MPa	400	1,290	1,700	1,700	1,520	1,520	1,750	2,040	1,750	2,040
	MPa	850	2,490	3,050	3,050	2,880	2,880	3,270	3,770	3,270	3,770
弹性模数 (-30°C)		3.8	2.9	2.6	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
弹性模数 (+65°C)		180	75	45	45	55	55	40	35	40	35
热拉伸系数	$\times 10^{-6}/K$	180	170	160	160	155	155	150	130	150	130
下垂值 ^② 1/2小时后	mm	9	3	1	1	1.5	1.5	1	1	1	1
硬度	mm	9	4.5	3.5	3.5	5	5	3.5	2.5	3.5	2.5
扯断伸长率	肖氏D	59	66	65	65	65	65	65	65	65	65
	%	300	90	60	60	45	45	65	35	65	35
抗张强度	%	300	135	120	120	115	115	160	135	160	135
	MPa	28	26	29	29	22	22	25	28	25	28
冲击强度	MPa	28	25	25	25	20	20	24	24	24	24
	kJ/m ²	—	>65	>75	>75	>65	>65	>75	>70	>75	>70
	kJ/m ²	—	>55	>55	>55	>45	>45	>55	>50	>55	>50
	kJ/m ²	—	50	30	30	45	45	40	25	40	25
	kJ/m ²	—	>60	20	20	>75	>75	>60	20	>60	20

①与流动方向平行。

②悬梁排列；支撑物之间距离：100mm。

7.5.3 应 用

增强聚氨酯整皮泡沫主要用于汽车工业, 用来制作车体部件, 例如, 挡泥板、阻流板, 车尾行李箱罩和门的外罩板。其它应用领域包括仪器外壳和体育场座位。

参 考 文 献

1. Wirtz, H.: J. Cell. Plast. 11 (1966) 324.
2. German Patent 1694138 (1967) Bayer.
3. Wirtz, H.: J. Cell. Plast. 5 (1969) 304.
4. Menges, G., K. Schwanz: Formteile aus Polyurethan-Strukturschäumen, Mitteilung aus dem Institut für Kunststoffverarbeitung an der TH Aachen, 1972.
5. Picchota, H., H. Röhr: Integralschaumstoffe, 1st Edition, München Wien, Carl Hanser Verlag 1975.
6. Knipp, U.: Dissertation, TH Aachen, 1974.
7. Wirtz, H.: Kunststoffe 60 (1970) 3.
8. Becker, W. E.: Reaction Injection Molding, 1st Edition, New York, Van Nostrand Reinhold Comp., 1979.
9. Klepek, G.: Konstruieren mit PUR-Integral-Hartschaumstoff, 1st Edition, München/Wien, Carl Hanser Verlag, 1980.
10. German Patent 2348658 (1973) Bayer AG.
11. German Patent 1092007 (1959).
12. UCC: Product Information, RIM Urethanes.
13. Phillips, B. A., R. P. Taylor: Rubber Chem. Technol. 52, 1979, No. 4.
14. Zwolinski, L. M.: SPE J. 25 (1969) 24.
15. German Patent 2612895 (1976) Phoenix Gummiwerke AG.
16. German Patent 2622951 (1976) Bayer AG.
17. Wirtz, H.: Kunststoffe 60 (1970) 3.
18. Knipp, U., H. Schäfer: Gummi-Asbest-Kunstst. 25 (1972) 917.
19. Schäfer, H., H. Schaper: Automobiltechn. Zeitschrift 78 (1976) 9.
20. Lenkroth, G., R. Preisser: Gummi, Asbest, Kunstst. 28 (1975) 443.
21. Carlton, P. S., et al.: J. Cell. Plast. 10 (1974) 283.
22. Thomas, H.: Schuh-Technik und a be 74 (1980) 822.
23. Aemos Chem. Fabrik Tietjen & Co., Postf. 833, D-2800 Bremen, Böttler KG, Postf. 268, D-4404 Telgte; Chem-Trend, 14 Smedeland, DK-2600 Glostrup; Tereson GmbH, Postf. 105620, D-6900 Heidelberg; Würtz GmbH & Co. KG, Postf. 231, D-6530 Bingen-Sponshheim
24. German Patent 2407450 (1975) VW AG.
25. Gurr: Essex AG; Betaseal 71904 HV, Freienbach CH
26. German Patents 2447067 (1973), 2710901 (1977) PRB, Belgium
27. German Patent 2263584 (1973), Ladney Jr., M., Grosse Pointe, Shores, MI (USA).
28. Bayer: Publication "inform" KL-A Lacke, Leverkusen, 1980.
29. Schönfelder, M.: Bayer, Deutsche Farben-Zeitschrift 5 1977, 196, Bayer: Information für das Lackgebiet, No. KL 44257, April 1, 1978, DIEFAZET 31 (1977) 196.
30. Schwanz, K.: Dissertation RWTH Aachen, 1974.
31. Kleimann, H.: Chemie in unserer Zeit 5 (1971) 78.
32. Nietzsche, R., K. A. Wolf: Kunststoffe, Vol. 2, Praktische Kunststoffprüfung, 1st Edition, Berlin/Göttingen-Heidelberg, Springer Verlag, 1961.
33. Oberbach, K.: Kunststoffkennwerte für Konstrukteure München/Wien, Carl Hanser Verlag, 1975.
34. Schultze, H.: Makromol. Chem. 172 (1973) 57.
35. Liedke, M. W.: 23rd Ann. Conf. SPI, San Francisco, 1977.
36. Seel, K., L. Klier: Nat. Techn. Conf. SPE, Detroit, 1979.
37. Isham, A. B.: Elastomerics 88 (1978) 28.
38. Chapman, J. F., M. W. Forster: Reinforced Plast. 25 (1980) 14.
39. Chisnall, B. C., D. Thorpe: Kunststoffe 70 (1980) 288.
40. Böden, H., K. W. Schulte, K. Seel, Ch. Weber: Kunststoffe 68 (1978) 510.

第八章 固体聚氨酯材料

8.0 引言

自从对异氰酸酯化学开始进行工业研究以来，聚氨酯的弹性体性能就为人所共知^[110~112]。到本世纪四十年代，聚氨酯弹性体就已获得实际使用^[113]。由于它们具有独特的性能，固体聚氨酯材料在各种不同的工业应用中受到了特殊的重视。固体聚氨酯可以用各种不同的方法进行模制。在使用开放式铸塑方法时（见8.1），液态聚氨酯组分可以用人工或者机械进行混合，再铸塑到模具中。一种特殊的机械加工方法是表面的反应性喷涂。

聚氨酯弹性体还可用注射模塑、挤出和压延等典型的热塑性材料加工方法进行加工（见8.2）。硫化型聚氨酯胶料可以用平板硫化或无模硫化等典型的橡胶工业加工方法进行加工（见8.3.1）。

与玻璃纤维增强的不饱和聚酯（SMC）的热压缩模塑一样，聚氨酯树脂板材可以用平板硫化机制成模压制品（见8.3.2）。加工方法主要从技术角度进行选择。如果不同的方法（例如铸塑法和注射模塑法）可以生产出同样性能的弹性体制品，那么生产方法就可以按经济观点加以选择。聚氨酯弹性体的性能与模制方法无关，它们主要取决于生产所选用的化学组分。所使用的组分是聚酯型和聚醚型多元醇、各种二醇，以及几乎所有市售的异氰酸酯。聚氨酯弹性体的性能可以通过原材料和配方的恰当选择而变化，而且通过使用填料还可加以改变。尤其是玻璃纤维增强的制品具有明显高的韧性和耐温度性能。从各种材料的杨氏模量的对比可以明显地看出聚氨酯弹性体所可能具有的性能范围（图8-1）。聚氨酯弹性体包括玻璃纤维增强的弹性体的模量范围，包括了橡胶、聚氯乙烯、热塑性橡胶、共聚酯、尼龙、聚酯、ABS和聚碳酸酯的模量范围。

聚氨酯弹性体有这样大的通用性，因此可以制备出具有独特性能的弹性体。这些弹性体在不同应力下具有高的耐磨性能，并且在所有硬度范围内都具有高的弹性。各类制品的性能与各种加工方法相结合，使其获得了许多工业应用，而其中一些应用是其他材料所不能胜任的。

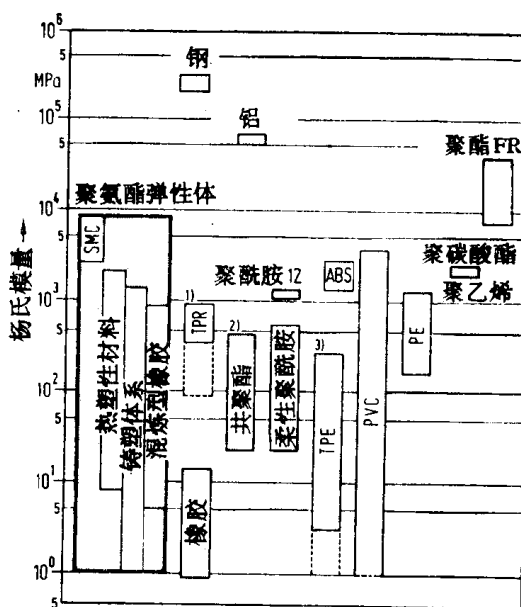


图 8-1 材料的杨氏模量

TPE—热塑性橡胶(三元乙丙橡胶+聚丙烯)；
共聚酯—聚对苯二甲酸丁二醇酯-聚四氢呋喃；
TPE—热塑性弹性体，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物和(部分)聚丙烯

8.1 聚氨酯铸塑体系

8.1.1 聚氨酯铸塑弹性体

向开放式模具铸塑,是固体聚氨酯模制品的最古老的生产方法。将含有NCO和OH或NH₂活性基团的液态或熔融组分充分混合在一起,再铸塑到开放式模具中。必须对材料比例和生产条件加以控制。材料在模具中则进一步反应,以使其固化。一般说来,这时制品已获得其最后的形状。当然,对于大多数聚氨酯体系来说,为了获得最高物理性能,后硫化是必不可少的。

根据生产方法,可以选用热硫化体系或冷硫化体系。两种方法的选择取决于成品所需的各种不同的化学物理性能。用热硫化法生产的制品的物理性能略高于室温硫化法。大多数冷硫化体系使用聚丙二醇乙二醇聚醚作为多元醇组分。在许多应用中,这些聚氨酯体系都含有无机填料,或者再生橡胶。在许多情况下,密度较高的泡沫弹性体的物理性能类似于高性能固体弹性体。因此,不再把它们与软质聚氨酯泡沫一起加以研究,而是放在本章中与热硫化聚氨酯铸塑体系一起讨论。

弹性体的结构 将近乎等摩尔数量的二异氰酸酯与线型的、长链的、非结晶或仅稍有结晶的聚酯或聚醚混合在一起,就可以获得基本上没有化学交联反应的柔软的高分子量固体弹性体。如果使用枝化多元醇,如同在冷硫化体系中那样,那么,混合物最终就会形成一种低交联密度的三维网络。热硫化体系大多是由线型的原材料构成的。在硫化状态下,它们也没有一种真正的化学交联网络。它们的固化是用短链的二醇(1,4-丁二醇)或结构庞大的二醇(氢醌-二-β羟乙基醚)或者用芳族二胺(亚甲基双邻氯苯胺)使二异氰酸酯扩链来实现的。用这种方法就会产生线性链序。与柔软的基质相比,这种线性链序具有比较硬的构型,并且通过选用适当的化学助剂,就能以物理的方式分离成为硬链段。单纯从现象上看,这也可以看作是交联键。此外,还会发生氢键合反应,从而赋予弹性体稳定性和强度。这一理论是H. Oertel^[1] 1965年提出的,并为许多作者^[2,3]所证实和进一步发展。

生产原理 生产聚氨酯铸塑弹性体有两种可行的方法,它们的区别仅在于反应性配合剂的添加顺序。用一步法生产时,将各组分以重量份或体积份进行计量,混合在一起,再铸塑到模具中。化学反应是同时开始的。但是,通过其不同的反应性,以及通过催化剂,可使其反应速度在已知范围内有所不同。NCO反应是放热反应。由于在一步法生产中不可能将反应所产生的热释放出来,因此还有可能出现其他一些复杂情况。例如,由于温差而在铸塑制品的中心与边缘之间产生不均匀性;由于中心过热而形成气泡或龟裂;由于各个组分的反应性差别很大而在软硬链段中键的形成不充分,副反应如异氰酸酯或碳化二亚胺的形成反应增多等。

因此,可以明白,为什么开发出了分步反应方法,即所谓预聚体方法。在这种方法中,软硬链段是限制在不同阶段形成的。大多数商品化的聚氨酯铸塑体系均属这种类型。

在几乎所有情况下,长链二醇组分(聚酯、聚醚)都是部分或全部与二异氰酸酯进行反应的。通过选用原材料的摩尔比,就可以获得OH或NCO封端的预聚体。齐聚的OH封端预聚体通常粘度太高,不适于铸塑,但也确实聚氨酯橡胶中获得了一定的应用。许多聚氨酯铸塑体系都是以含有规定过量的二异氰酸酯(半预聚体、预加合物)的预聚体为基的。这种作为第一阶段反应的产物可以由制品生产厂自己在进一步加工之前不久进行制取,也可以由原

材料生产厂以这种形式直接提供。在后种情况下，这种材料应具有几个月的贮存稳定性。有许多预聚体是用严格控制的2摩尔的二异氰酸酯和1摩尔的多元醇制得的，而这种预聚体则用受阻芳族二胺进行交联。与半预聚体相比，它们具有不含挥发性单体二异氰酸酯的生理学上的优点。就工业卫生而言，在用开放式模具铸塑制品时，这一点尤为重要。

作为向简化铸塑方法以及改善工业卫生前进的一个步骤，应提及一下单组分铸塑体系。就目前而言，其技术的完善程度和所能获得的材料性能还不适应于所有的要求，这一点说明了它们的应用范围是有限的。一般说来，它们是一种以 ϵ -己内酰胺封端的NCO预聚体，主要以TDI聚酯为基，并含有芳族二胺。加工是极其简单的，只需将注满胶料的模具加热几小时即可。在此期间，热不稳定的己内酰胺络合物缓慢分解，NCO基团即被释放出来，并与被溶解的交联剂相反应，形成热稳定的脲基基团。释放出来的 ϵ -己内酰胺作为一种杂质仍然留在铸塑制品中，可能成为降低这种弹性体物理性能的一个原因。极性己内酰胺可以与脲键相缔合，这样可以阻止假结晶硬链段的形成，并起聚合物链间的内润滑剂的作用。

8.1.1.1 原料

①二异氰酸酯 与所有具有技术重要性的聚氨酯应用领域的情况一样，只有一定类型的二异氰酸酯用于铸塑弹性体的生产。大多数产品都是以4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)或者2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯为基的。这些基本组分是以纯的、改性的或预聚体的形式使用的。

在热硫化体系中，广泛使用的单体二苯基甲烷二异氰酸酯的主要成分是4,4'-异构体。增加2,4-异构体的含量，可以降低4,4'-异构体的熔点（大约38℃）。这会给加工带来好处，主要表现在冷硫化体系中。利用异氰酸酯分子中两个NCO基团的不同活性和聚合物中交替排列的空间结构，可以获得特殊的效果。

例如，通过部分碳化二亚胺的形成或者使部分NCO基团与多元醇相反应从而形成半预聚体的方法来改性MDI，可以降低熔点而不改变异构体的含量。此外，混合以少量的聚合MDI也会得到同样的效果。

直接使用单体TDI生产铸塑弹性体不大常见。除了工业卫生原因之外，直接使用还受其分子中不同活性的NCO基团的限制。在几乎所有以TDI为基的铸塑体系中，异氰酸酯是以预聚体的形式加以使用的。根据其他组分的类型，最好使用有一确定比例的2,4-和2,6-异构体。

最早的高性能热硫化铸塑体系是以1,5-萘二异氰酸酯(NDI)为基的。脂肪族二异氰酸酯，即1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-甲基异氰酸酯环己烷(IPDI)，以及芳族的3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯(TODI)，只在非常特殊的铸塑体系中才得以应用，（异氰酸酯及其环境保护问题的详细说明，见第三章；关于较重要的原材料的产品名称表，见第十五章）。

如果遵守贮存防护措施，例如，适当的温度条件和时间（尤其是对于MDI体系），以及防止水分侵害（对于异氰酸酯和预聚体来说是必要的），那么，大多数这类产品在使用之前就无需特殊的制备。只有粘度较高的类型，例如，NCO预聚体，应在高温下真空脱气之后立即投入使用，以便生产出无气泡的铸塑件。

②多元醇 聚酯的聚醚主要是在热硫化体系中用作多元醇组分。大多数聚酯是线型的，羟基封端的，分子量在1000~3000之间，一般为2000左右。它们或是由一种或两种乙二醇与己二酸所组成，或是通过 ϵ -己内酯聚合而制得。聚酯的类型，特别是在聚己二酸酯中所用的乙二醇，

影响着软链段的性质，从而影响聚氨酯的物理性能（强度、低温性能、弹性等）和耐化学性能（主要是耐水解侵蚀）（见8.1.1.5）。

通常，聚四氢呋喃用作多元醇，它能赋予弹性体特别好的耐水解性能。而聚己二酸酯，只有在使用特殊的耐水解剂时，才能获得这种程度的水解稳定性。

分子量在600~5000之间的聚氧化丙二醇和聚氧化乙氧化丙二醇类聚醚，偶尔还有共聚物多元醇，几乎专门用于冷硫化体系。它们不能象前言提到的多元醇那样提供高的静态和动态性能。含有羟基基团的天然产物如蓖麻油也有同样的情况（关于多元醇的详细说明，见第三章；关于最重要的原料商品名称表，见第十五章）。

所有的多元醇，尤其是聚酯类，在贮存期间都从空气中吸收少量的水分。因此，为避免出现副反应和生产出无气泡的铸塑件，在与二异氰酸酯反应之前使其脱水是极为重要的（参见8.1.1.2）。一般说来，聚氧化丙二醇仅需要一个短时间的脱气阶段，以排掉被溶解的空气。

③交联剂 如同前面所提到的，短链多元醇或二胺可用作交联剂。通常，它们都是另行添加的，尤其是在热硫化体系中。特定交联剂的选择取决于反应物、加工方法和成品所需的性能。TDI为基的铸塑体系通常用芳香族二胺交联。亚甲基双邻氯苯胺(MOCA)的应用范围最广。邻位上的氯用来降低氨基基团的活性，并可用来获得良好的手工铸塑件（见3.4）。对于其它芳香族二胺交联剂的研制计划应考虑加工厂的技术要求（二胺的熔点、可控铸塑时间等），成品生产厂所关心的问题（成品的质量和价格），当然还有生理方面的考虑。最好的办法是使用含有酯基的芳香族二胺。它们不在人身上聚集，因为它们可以生物降解（见第14章）。许多这类材料都具有过高的熔点（ $>120^{\circ}\text{C}$ ），否则它们就难以制备。有几种能赋予弹性体出色性能的交联剂最近已在市场上销售。其中著名的有3,5-二氨基-4-氯苯甲酸异丁酯^[4]。此外，还应提到1,3-丙烷二对氨基苯酸酯和4,4'-二氨基二苯基甲烷-3,3'-二羧酸酯类^[5]。必须强调指出，加工性能和材料性能始终取决于聚氨酯体系的所有组分，而仅仅通过对交联剂的比较进行评价是没有充分根据的。酯基可能产生象芳香族二胺在人体中同样的生物降解作用，这归因于氨基苯硫醚衍生物。作为第一个这类产品，1,2-亚乙基二对氨基苯硫醚已有销售^[6]。其他二胺，如二乙基甲苯二胺，一种异丙基苯二胺与间苯二胺（二者在室温下都是液体）的混合物，由于活性高而不能用人工铸塑的方法进行加工。它们必须用计量器和混合机加工^[7]（见8.4节）。

用高熔点受阻二胺交联，即将粉末状的交联剂混入中度预热的预聚体中，只适用于特殊的情况。许多芳香族二胺形成含有各种盐的热不稳定加成络合物。这样就会产生一种特殊的封闭交联剂，它使均匀地使用活性二胺成为可能。分散在增塑剂中的4,4'-二苯基甲烷二胺，(MDA)₃·NaCl类盐的络合物现已有市售^[8]。以MDI为基的热硫化体系几乎总是用乙二醇，主要是1,4-丁二醇交联。偶尔也使用受阻氢醌二β-羟乙基醚作交联剂，它能以比较低的摩尔数赋予硬链段较高的硬度和熔点，所得产品的热塑性特性略微低些。其他乙二醇（二乙二醇、2,3-丁二醇、1,6-己二醇，等）的应用仅居次要地位。三醇，例如三羟甲基甲烷，偶尔也以少量加到混合扩链剂中，以达到特殊的效果。

NDI铸塑体系几乎总是用1,4-丁二醇扩链，只在特殊情况下才使用其他二醇交联。

所有的二醇类和胺类交联剂应保持不受水分的污染，以避免在异氰酸-酯反应期间生成气泡或泡沫，这是极为重要的。也要避免在贮存和操作期间吸收大气中的水分。

8.1.1.2 多元醇的脱水

从上面的讨论看来，将多元醇，尤其是聚酯多元醇脱水是必不可少的。这可以分批的方

式用在真空下反应时加热 ($>100^{\circ}\text{C}$) 的方法来实现。这一过程时间的长短取决于多元醇的数量、水分的含量、反应器的几何形状等。在大多数情况下,脱水2~3小时就足够了。用一薄膜蒸发器连续脱水而又同时脱气也是可能的。这种方法会对产品进行迅速而精确的温度调节,主要适用于大批量生产。

对流热空气喷雾干燥法没有实际使用,因为空气中的氧成分常常改变多元醇的活性。

由于小的水分子能够穿透晶格的格腔,用铝硅酸钠吸收水分是可能的。但是,较大的有机分子不包括在内。这些“分子筛”在蓖麻油或其他羟基化合物中作糊膏用,因为它们具有的干燥本领很容易在暴露于潮湿的空气之后而失效。在高温下,水的吸收是可逆的。由于这一点,以及它们的矿物质状的稠度,它们很少用于热硫化体系。它们只限于用于加有填料的冷硫化体系。在这种体系中,它们已经获得了广泛的应用。

8.1.1.3 热硫化体系的生产与加工

预聚体的人工混合生产法 异氰酸酯封端的MDI或NDI预聚体常由加工行业自己以人工混合法进行生产。用这种方法,仅通过改变配方就可以用几种组分生产出许多品级的材料。此外,这种方法还可以减少因预聚体不稳定性而带来的问题。为了进行预聚体的人工混合,需将多元醇进行加热,脱水,再放到反应容器中。

异氰酸酯通常以过量摩尔份数一次性添加进去。图8-2示出反应装置的示意图。在实际应用上,反应容器可以是一种能用烧掉聚合物的方法进行清洁处理的合金钢罐,也可以是一种易于任意处理的聚丙烯罐或锡罐。人工混合的加工能力不仅受加料量,也受反应放热的限制,因为在较高温度下会产生副反应(例如,形成碳化二亚胺或异氰脲酸酯)。

对于液态或低熔点的二异氰酸酯(MDI、TDI),选择初始温度常常起控制作用。而对于NDI,由于其熔点高(127°C),不可能以液态形式添加到多元醇中,因此应避免因反应放热而使生成的预聚体过热。这种形成预聚体的加工方法通常用来生产贮存稳定性有限的高单体含量的预聚体。

多元醇与异氰酸酯这种组分的混合比例取决于对成品所要求的性能(硬度)。如同前述,过量的异氰酸酯与交联剂一起形成硬链段。

聚合物的大批量生产 通常,在非连续的即分批的加工方法中,先加入异氰酸酯,然后缓慢地添加(必要的话还要冷却)调到适当温度和粘度的多元醇。这些组分只有按这种添加顺序才能在两次加料之间使反应物得以充分反应,因为反应始终是在NCO一端连续进行的。

实例1 加入18重量份的甲苯二异氰酸酯。缓慢搅拌的同时,以一种不使反应温度超过 80°C 的速度添加82重量份的己二酸和乙二醇(OH值56)聚酯。反应将要结束时,短时间抽真空,直到NCO含量达到5.1%为止。添加稳定剂(酸类、酰基氯等),会降低预聚体的活性,提高贮存稳定性。

实例2 在 40°C 下加入58重量份的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和5重量份的碳化二亚胺改性的MDI(30%NCO),再加入37重量份用己二酸和等摩尔的1,4-丁二醇与1,6-己

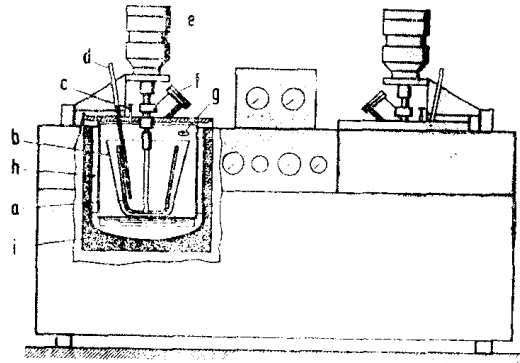


图 8-2 双反应装置

a—锚式搅拌器; b—铸塑罐; c—空气旋塞; d—温度计; e—搅拌器电机; f—加料器; g—真空管线; h—加热介质; i—隔热层

二醇混合物生成的聚酯(OH值56),加料速度应使反应温度保持在60℃以下。反应2~3小时, NCO含量达到19%。必要的话,预聚体可以用实例1中所述的方法加以稳定处理。

低单体含量预聚体 低单体含量预聚体,主要是在TDI体系中的低单体含量预聚体,变得越来越重要了。这种预聚体的TDI单体含量不到0.7%,蒸汽压力相应降低。用两个摩尔的二异氰酸酯与一个摩尔的多元醇相反应不能成功地得到一种纯粹的2:1加成物,因为用这种方法不可能防止各种加成物(3:2, 4:3等)的形成。实际上,添加的二异氰酸酯过量很大,这些过量二异氰酸酯在与多元醇反应之后可用薄膜蒸发的方法分离出去。

实例1 在边搅拌边加料的情况下,向1000重量份(约6摩尔)的2,4-甲苯二异氰酸酯中添加2000重量份(1摩尔)的聚己内酯(OH值56),使反应混合物的温度不超过80℃。将未反应的TDI用薄膜蒸发器分离出去,就获得了一种低单体含量的TDI预聚体,其NCO含量为3.7%,游离TDI含量不到0.7%。这种预聚体可以用前面所述的方法加以稳定。

交联预聚体 向热硫化体系的预聚体中添加和混合交联剂,并将反应物料注入开放式模具中。这些步骤必须紧密衔接,因为加工时间(因反应体系而异)最多几分钟,有时只有几秒钟。这样快的反应速度会使粘度急剧提高,并使物料迅速胶凝。当然,物料还需进一步加热,才能获得最终的物理性能。

实际上,混合交联剂和注入模具中,可以用人工以分批的方式间歇进行,也可以使用多组分铸塑机械进行。此外,以一次一次地注入模具的方式间歇式地加工热硫化体系是可能的(见4.1.3节)。

实例1 胶片(肖氏A94)的离心铸塑法向装有5800克聚己二酸乙二醇酯聚酯(OH值56)的铸塑罐中添加1740克NDI,制备出预聚体。将温度调定到125℃,在快速搅拌(用压缩空气搅拌机)的条件下添加405克1,4-丁二醇。在30秒钟内,反应是均匀的。然后迅速将其铸塑到一个涂有隔离剂并加热到110℃的旋转式离心鼓(100cm直径×50cm高)中。铸塑时间约30秒。在粘度迅速提高之前,必须将反应混合物均匀分布到离心鼓的内表面上,厚度为0.4cm。在大约50分钟后,将硫化胶片从鼓中取出。在110℃的烘箱中二段硫化约12小时之后,就能获得最佳物理性能。

实例2 模制部件(肖氏A90)的机械铸塑法 向连续铸塑机的贮罐中注入刚脱气的贮存稳定的聚四氢呋喃与TDI(NCO4.1%)的预聚体。将预聚体温度调定到95℃。将熔融的MOCA加到铸塑机上的扩链剂贮罐中。扩链剂温度为120℃。将加热的计量泵调定在100克预聚体对12.5克交联剂的恒定比例上,它们从相应的贮罐经计量泵注入混合头中,在这里将其充分混合,并连续地注入模具中。预先涂以脱模剂的模具放在温度保持在100℃的热台上。把弹性体混合物注入开放式模具中。大约35分钟后,可将部件脱模。最好在100℃下二段硫化3小时。

在所有的铸塑体系中,两种组分NCO与OH之比都要大于1。这就意味着,在预聚体与二醇反应后,仍有过量的NCO基团存在。这些基团与所形成的氨基甲酸酯基团,并且部分地与大气水分相反应,形成化学交联键。物理交联键(部分结晶的硬链段通过氢键键合而缔合)通过脲基甲酸酯和缩二脲的形成而以化学方法得到增强。化学交联反应主要出现在硬相中,这就是为什么几乎所有的二醇交联体系都需要二段硫化的原因。这一点对于获得最佳材料性能是必要的。这些性能是物理交联键和化学交联键共同作用的结果。由于脲基的极性比氨基甲酸酯基高,硬链段的分凝作用在胺交联的体系中出现得更为迅速。因胺交联体系所需的二

段硫化时间较短，所以胺交联体系的加工温度和指数对性能的影响比二醇交联体系要大些。

为了获得成品的一组硬度值，在各个交联体系（TDI/胺、MDI/二醇、NDI/二醇等）的软链段基质中需要不同含量的硬链段。软链段对硬度几乎没有影响。交联反应所产生的热量取决于NCO和OH或NH₂基团的比含量。它还对混合物的釜中寿命产生很大的影响。铸塑件的局部过热可能产生龟裂和气泡（见8.1.1）。在模制小部件时，由保留在其中的热量所产生的气泡通常不算是个问题。但是，在大部件铸塑期间，尤其是对二醇交联体系，产生气泡的危害性会略大些。胺交联体系，由于生热较低，具有加工方面的优点。此外，在较低的初始温度下，会出现不均匀的交联反应，但不会产生什么问题（见如下实例3、4）。

实例3 人工铸塑非均匀的双组分体系（肖氏A91）将贮存稳定的聚四氢呋喃与TDI（NCO6.3%）的预聚体加热到90℃，并按常规方法脱气。将分散在增塑剂中的MDA氯化钠络合物在其容器中加热到50℃。必须避免出现局部过热现象。重新均化是必要的，因为在贮存期间会出现分散体的部分分离。将预聚体（1000重量份）和315重量份的MDA的盐络合物在前面所述的温度下充分混合，经过暂短的脱气（大约6分钟即可），立即铸塑到热模具中。该反应混合物在120℃下不到4分钟即固化。整个过程需要1小时。

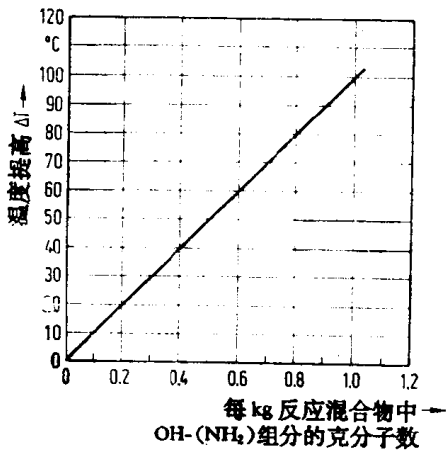


图 8-3 交联反应的温升

在绝热条件下温度提高与反应混合物的摩尔含量的关系

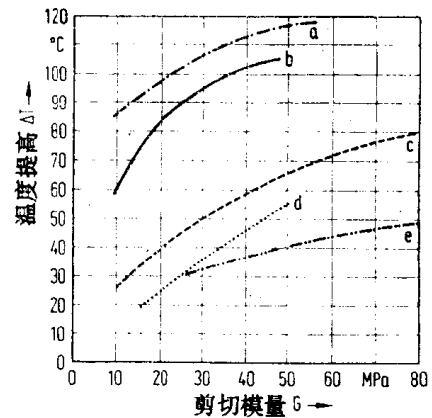


图 8-4 热硫化体系在绝热条件下温度提高与所需剪切模量（室温下的G模量）的关系

- a—一步法：聚己二酸乙二醇酯和MDI/1,4-丁二醇；
- b—聚己二酸乙二醇丁二醇酯/MDI/1,4-丁二醇的预聚体；
- c—聚己二酸乙二醇酯和MDI/HQEE的预聚体；
- d—聚己二酸乙二醇酯和NDI/1,4-丁二醇的预聚体；
- e—聚己二酸乙二醇丁二醇酯和TDI/异丁基-4-氯-3,5-二氨基苯酸酯

氯-3,5-二氨基苯酸酯

实例4 人工铸塑单组分体系（肖氏A90）这种体系不需要称重、脱气、混合等常规的工序，它是在70℃下通过缓慢加温的方法（55加仑的桶需要48小时）使单组分体系达到适当的稠度。必须避免出现过热现象。将该液体铸塑进预热到135℃的模具中，并将注满的模具迅速放进135℃的烘箱中。交联反应在高于75℃的温度下开始，并在更高的温度下加速。在烘箱中的放置时间取决于部件和模具的几何形状。部件的温度必须保持在135℃下达几个小时。根据部件的类型，只要不加以冷却，可以提前（2小时）脱模，并且在脱模后立即继续加热直到最终硫化。

泡沫聚氨酯弹性体 泡沫聚氨酯弹性体是高密度的软质泡沫。它们是以热铸塑型原材料为基的，并且如同软质泡沫一样，是以水（以及表面活性剂和其他添加剂）作为交联剂和发泡剂进行生产的。模制部件如减震器具有高的承重性和良好的弹性，反映出它们与相应的硬

质弹性体的关系。

300~600kg/m³的密度取决于铸塑到封闭式模具中的数量。为了获得均匀的泡沫结构，需要使用适当的铸塑机。

实例 将用100重量份聚己二酸乙二醇酯、1.5重量份蓖麻油和24重量份NDI新近制备的预聚体放置在双组分低压铸塑机的加热侧，保持在100℃下，并连续供给混合头。在这里，预聚体与含有催化剂的室温50%液态脂肪酸磺酸盐溶液以125.5:2.15的比例充分混合。输出量必须根据模具的数量和各个模具的容积加以调节。将模具加热到110℃，并使其在混合头的正下方通过，在这里加注略呈乳状的反应混合物。通过调节生产速度，可向模具中自动灌注适当数量的材料，然后将其关闭。脱模时间依据模制部件的尺寸和形状在20~60分钟之间。如果提前脱模，必须注意模具中泡沫压力可能没有完全降下来这样一种情况。卸压时不得造成危害。部件需要二段硫化（在110℃下约8小时）。

对聚氨酯热硫化体系的成型已经提出了许多种加工方法。例如，将二氯甲烷或含氯氟烃混入到胺硫化体系的预聚体中。但是，它们几乎没有获得实际应用。

一步法 使用MDI或改性的MDI以一步法生产聚氨酯铸塑部件获得了越来越重要的地位。这种方法要求各种组分即聚酯和二醇与异氰酸酯组分具有同样的活性。如果在加入异氰酸酯之前不久将聚酯和二醇以适当的比例混合在一起，那么就可以将其当作双组分体系进行加工。由于有酯基转移的危险，这种混合物在高温下的贮存稳定性是有限的。

由于反应热较高，用一步法只能铸塑较小的部件。

实例 机械加工的一步法体系（肖氏A90）

将由己二酸和1,4-丁二醇(OH值56)合成的固体聚酯在80℃下熔融，并进行脱水和脱气。用100份1,4-丁二醇和1份三亚乙基二胺的聚酯溶液的混合物作为催化-交联剂。Desmodur PC，一种改性的MDI（26.5%NCO）作为第三组分。加工是用三组分低压铸塑机进行的。多元醇组分在该机上加温。

100重量份聚酯（80℃）；

71重量份Desmodur PC（室温）；

15重量份催化-交联剂（室温）；

铸塑时间约为45秒。4mm厚的板可以在7分钟后脱模。

8.1.1.4 聚氨酯冷硫化体系

生产与加工 冷硫化体系主要由聚氧丙二醇或聚氧化乙-氧化丙二醇的混合聚醚构成，偶尔由液态聚酯或含羟基的天然产物（例如蓖麻油）构成。它们主要用预聚体方法加工。对于液态MDI，偶尔也使用一步法。在上述两种情况下，长链和短链双官能团多元醇的混合物（通常含有填料）用作第二组分。由于配方变化多种多样，成品的性能亦各不相同。配方必须适应于加工方法和应用。

具有硬的弹性性能的产品，在8.1.2中讨论；较软的柔性固体弹性体则归在本章的聚氨酯弹性体中。

与热硫化体系相反，用于冷硫化体系的预聚体的大规模生产主要用分批方法进行，这是因为规格比较大的各种应用（如跑道、混凝土浇注件用的模具等）需要之故。通过精细加工，大规模生产能保证大规模应用所需的性能要求（如下实例1~3）。

实例1 将聚氧化丙二醇（OH值56，73重量份）缓慢地添加到预热到60℃的27重量份的TDI-80中。这样就会生成一种NCO含量约为10%和游离TDI含量约为10%的预聚体。

实例2 如同上例，添加过量200~300%（按聚醚的化学计量计）的TDI，并用薄膜蒸发器汽提所得反应混合物，就能获得一种NCO为3.7%和游离TDI小于0.7%的2:1预聚体。

实例3 向TDI预聚体中添加不同数量的液态MDI，NCO含量就可以相应地提高。

最好的填料是碳酸钙、高岭陶土、二氧化硅、重晶石、煤粉等。它们主要是质量不同的天然产物。除了经济原因之外，用于冷硫化体系的填料是根据后续加工（铸塑、修平、修理等）和成品所需性能加以选择的^[9]。为了使铸塑体系在减振或隔音领域中得以实际应用，重晶石是合适的填料，因为其密度高，并且还容许用高的填加量。用于可以输送酸性废料的陶管的垫片，不得含有碳酸钙填料。

在几乎所有情况下，所添加填料的作用都比在添加炭黑的胶料中已知的作用要小得多。但是，通过选择在许多应用领域中都可能有效的填料的类型、添加量、粒子大小等，可以获得特殊的效果。

除了填料之外，还常添加颜料（氧化铁、二氧化钛等）、干燥剂（Baylith）和其他添加剂（催化剂、稳定剂、可燃性改良剂）（参见3.4）。

大规模配合主要是用市售高剪切混合器以分批的方式进行。

实例

- 60重量份4000分子量聚醚二醇；
- 4重量份低分子量二醇；
- 3重量份Baylith；
- 30重量份无机填料（陶土或碳酸钙）；
- 2重量份颜料（氧化铁）；
- 1重量份催化剂；
- 共100重量份。

将100重量份配料用高剪切混合器以800~1500rpm的转速在氮气保护和冷却情况下进行搅拌。经冷却和质量控制检查之后，将产品包装在适当的容器如小桶或罐车中。

在许多情况下，固体成分会在运输和贮存期间沉淀到容器底部；因此在使用前最好重新加以分散。

冷硫化体系的加工 冷硫化体系可以用人工混合法以及连续式或间歇式生产机器进行加工。在一步法中，使用液态二异氰酸酯（大多含有改性的聚合MDI）和使用预聚体（一般含有很多单体）没有原则区别。异氰酸酯最好使用齿轮泵来供料和计量。为了对附加有填料的多元醇的磨损性和高粘度，最好使用柱塞泵或偏心螺旋泵。在所有情况下，材料的比例必须根据NCO/OH含量进行计算。加工冷硫化体系所用的异氰酸酯过量数，通常比加工热硫化体系时要多些。材料的活性必须适合于所选用的加工方法（人工混合或机器混合）、铸塑件的具体要求（部件规格、薄膜强度等）和环境条件（温度）。如下列两个机器加工实例所示，这些要求可能是极不相同的。

实例1 在恒定环境条件下的大批量生产 在污水陶管的最后一道施工工序中，将铸塑的弹性聚氨酯垫片贴附到陶管的连接端部上。这种垫片必须用较高活性的冷硫化体系进行制作，因为有效的周期时间取决于其他加工过程。这些周期时间不仅取决于铸塑过程（灌注时间），还取决于迅速从模具中取出的时间（脱模时间）。最后，固体聚氨酯的良好生胶强度和与陶管的良好粘着性能也是必需的。

实例2 运动场跑道的现场施工 对于聚氨酯冷硫化体系的这种大面积的应用,必须在不同环境条件下在户外进行化学反应。所得结果在很大程度上取决于对当时条件的适应能力和对施工的精心操作。用手提式计量-混合铸塑机进行连续加工,需要向反应混合物中添加少量的催化剂。用条形刮刀将反应混合物均布在修整好的地坪上。这一过程必须加以催化。催化剂的用量太低会延长两次铸塑的间隔时间,从而增加天候侵害和最终硫化不完全的危险(参看橡胶配合材料,见9.2.1和8.4.3)。

8.1.1.5 反应性喷涂材料

聚氨酯体系的一个特殊应用是喷涂高反应性组分,用于涂覆大面积的衬层。大型容器、管子外套层等即易受高磨损条件之害因而应用弹性耐磨包覆材料加以保护的物品。在这种方法中,材料不是铸塑到开放式模具中。但是,通过对原材料,机器结构、催化剂等进行恰当选择,基本上所有的“铸塑”体系都是适用的。

喷涂的自动化往往不大可能,因为对于大多数部件来说,物品是一个一个地单独涂覆的,并且涂覆必须在现场进行。在许多情况下,用手来操纵混合头是不可避免的。因此,喷涂时必须特别注意工业卫生和安全问题。应按照聚氨酯体系供应者关于安全以及基底材料处理(粘合剂的涂覆、喷砂等)的建议进行操作。

双组分或三组分喷涂体系(即以聚酯/MDI/丁二醇为基的)的热加工可以用一侧加热的活塞泵式的机器和手控高压混合头进行。这种类型的热喷涂体系具有高的耐磨性能。但是,机器成本较高,并且在加工中需要较高的注意力。

室温液态喷涂体系(即以配合的聚醚和改性的MDI为基的)的冷加工可以用带有搅拌式混合头的双组分齿轮泵式机器进行。这种喷涂是强行使压缩空气流通过混合头而形成的。使用填料可能会得到特殊的效果。

有些喷涂体系只有采用溶剂才能进行加工,因为它们具有高的粘度和反应性。它们的使用规模是有限的。

8.1.1.6 铸塑型聚氨酯弹性体的性能

如前章所述,当熔融物料硫化反应时,发生软、硬链段的分离,从而形成双相聚合物。这两相对聚氨酯弹性体的物理性能和耐化学性能的作用是不同的。异氰酸酯过量时,脲基甲酸酯和/或缩二脲键的影响才起作用。不管各种铸塑型弹性体的硬度级是明胶式的柔软还是非常硬,弹性是它们的共同特点。

铸塑型弹性体,不仅是通过硬度,而且也通过其他共同的材料性能来标异的。例如:耐机械磨损性能;耐光、耐空气、耐臭氧和耐紫外线辐射性能(适用于以聚酯为基的材料);没有可抽出的配合剂(如增塑剂);在矿物油和脂肪中溶胀程度低。最后两项适用于热硫化体系。

下面将讨论铸塑型弹性体与其化学结构和聚合物物理结构有关的性能。对未加填料的热硫化体系将进行更加详细的讨论。这些论述在许多方面适用于热塑性聚氨酯弹性体(见8.1.2)。

硬链段在高温下的行为 在一种物质的熔点下,熔熵只起很小的作用,主要作用来源于分子具有能量的条件。这一总的论点不仅适用于结晶二异氰酸酯和交联剂,也适用于在反应中所形成的硬链段。两种组分的熔点愈高,硬链段的熔点亦愈高。不同的熔融温度影响着聚氨酯弹性体的热变形温度。各自晶体尺寸也有影响,而晶体尺寸则取决于硬链段的含量。因此,软聚氨酯弹性体的热变形温度比以相同原材料为基的较硬的弹性体要低些。

在较高温度下的剪切模量曲线形式显示出韧性(硬度)的下降,这就改变了力-变形性能。在负荷相同的情况下,上述情况所引起的变形比在较低温度下要高些^[10]。在较高的温度下,有一个逐渐增强的流动趋向。由于是物理键,当施加外力时,硬链段中的链就可能出现滑动。硬链段的重新缔合就会引起部件的永久性变形。

在压力下的流动、通过加热而熔融和溶解的交联部位的重新缔合都是材料所具有的性能。通过仔细的优选,这些材料性能就可以使聚氨酯弹性体用热塑性方法进行加工(见2.4和8.1.2)。

由于材料的阻尼能力,聚氨酯弹性体的动态负荷会引起内部生热。生热程度取决于循环变形的幅度和频率,以及在相应温度下的阻尼系数值。在恒定变形幅度和频率下,硬质聚氨酯弹性体比软质聚氨酯弹性体所产生的热要少些。相反,在恒定变形幅度和频率下,硬质聚氨酯弹性体产生的滞后热要多些。这些是选择部件类型、结构和尺寸的重要依据。在实际使用中,如果成品部件由动态负荷所产生的热多于同时所能消散的热,那么,部件内部的温度就会上升,从而使材料产生不可逆的变化。在极端情况下,材料会熔融,甚至着火。

低温对软链段的影响 如前所述,聚氨酯的高温尺寸稳定性主要取决于硬链段的性质,而弹性、低温性能、拉伸强度等性能则主要取决于软链段。软链段在分子缔合中的作用与其非晶态结构有关。对于热硫化体系,主要使用长链多元醇,其熔点高于室温。在与二异氰酸酯反应期间,结晶的倾向减小,因此在常用的温度范围内存在着非晶态软链段。

热硫化弹性体的硬度表示在从室温到120℃(有时超过140℃)的剪切模量曲线的接近水平的部分上。韧性与多元醇的选择无关,且因硬链段的作用而提高。在低温下,弹性的软链段会可逆冻结,但不发生脆性破裂。在-20~+20℃的温度范围内,在弹性或粘弹性区域内会出现玻璃化转变。在这种情况下,韧性与多元醇类型有关。以己二酸和各种二醇或二醇混合物为基的聚酯,其软链段的剪切模量曲线可以大范围地平行横向位移。

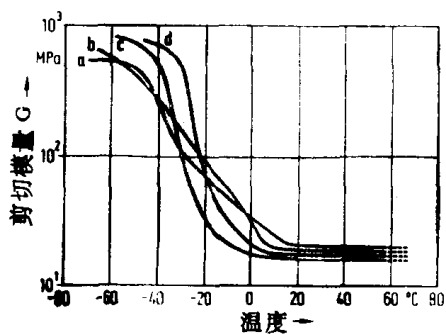


图 8-6 低温下软链段对韧性的影响
a—聚ε-己内酯; b—聚四氢呋喃; c—聚己二酸乙二醇丁二醇酯; d—聚己二酸乙二醇酯

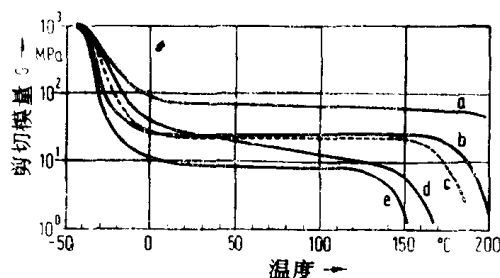


图 8-5 硬链段对韧性的影响

a—聚己二酸乙二醇酯(1mol)/NDI(4mol)/1,4-丁二醇(2.6mol); b—聚己二酸乙二醇酯(1mol)/NDI(2mol)/1,4-丁二醇(0.85mol); c—聚己二酸乙二醇酯(1mol)/TDI(2mol)/4-氯-3,5-二氨基苯酸异丁酯(0.85mol); d—聚己二酸乙二醇酯(1mol)/MDI(4mol)/1,4-丁二醇(2.6mol); e—聚己二酸乙二醇酯(1mol)/MDI(2mol)/1,4-双-(β-羟基-乙氧基苯)(0.85mol)

醇或聚四氢呋喃为基的弹性体呈现出二次转变(附加分散性)。这种二次转变是作为温度-剪切模量的一个阶梯函数和作为附加的最大机械损失因数而出现的。在后两种多元醇中,这种作用可以通过在软链段形成时使用各种链长的混合物而略加调节。

水解稳定性 聚氨酯的化学稳定性是由各个组分的稳定性决定的。因此,软链段中的聚酯基团可能被水解。聚合物链的降解会引起性能下降,并在使用时造成部件的过早损坏。这种降解过程在很大程度上是由外部作用如热水、

饱和蒸气、加温、潮湿气候，酸性或碱性介质、催化活性的或非中性油的添加剂等而引起的。

硬质聚氨酯弹性体通常比软质的更加具有水解稳定性，因为硬链段是疏水性的，并且遭受侵害不那么迅速。正如含有适当的稳定剂那样，聚酯的成分对于聚氨酯的耐水解性能极为重要。

实际上，所用的聚酯是以 ϵ -己内酯或二羧酸和二醇为基的。具有较高缔合常数的酸类会使酯类更易于水解。己二酸为所选用的二羧酸。在聚己二酸酯中，二醇分子中的碳原子数在水解性能方面起着重要作用。1,4-丁二醇，尤其是1,6-己二醇，比乙二醇更能使聚酯链段具有较强的疏水性，因此更难于遭受水解侵害。

聚碳酸酯在聚酯中占有特殊的地位。它们的结构能阻止因氢离子而引起的自身催化加速水解。以聚1,6-己二醇碳酸酯为基的聚酯型聚氨酯确实具有前所未有的水解稳定性。

对于许多工业应用来说，聚酯型聚氨酯的“天然”耐水解性能是不够的。添加防水解剂可以略微降低其对水解的敏感性。二芳基碳化二亚胺特别有效，在它的邻位上带有烷基取代基。其防护机理在3.4中做了讨论。即使聚醚如聚四氢呋喃本身就具有更高的耐水解性能，但在欧洲生产的热硫化聚氨酯体系使用聚酯基本上也比使用聚醚为多。这是因为碳化二亚胺提供了优良的防护作用，并且它可以根据需要由加工厂家进行添加。碳化二亚胺的所需用量为0.5~2%。碳化二亚胺可以直接添加到聚酯或预聚体中而不会影响防护效果。

羟乙基脲和2-苯基亚氨基噁唑烷酮也是已知的聚酯稳定剂^[11,12]。

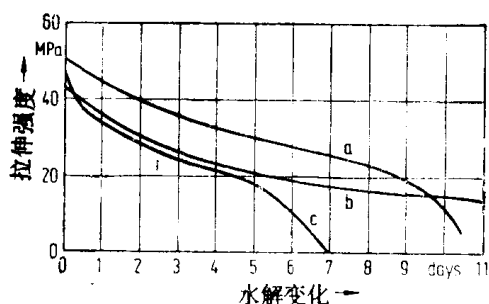


图 8-7 在80℃下各种聚氨酯弹性体(初始硬度为80肖氏A)的水解变化

- a—聚己二酸己二醇新戊二醇酯/NDI/1,4-丁二醇;
- b—聚己二酸乙二醇酯/NDI/1,4-丁二醇;
- c—聚己二酸二乙二醇酯/NDI/1,4-丁二醇

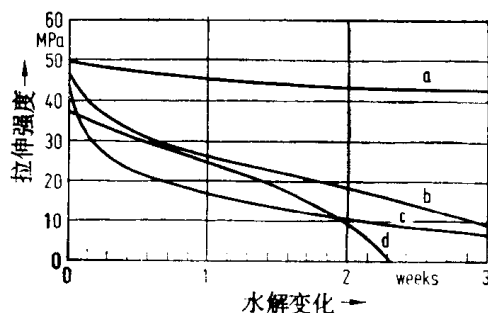


图 8-8 在80℃下各种聚氨酯弹性体(初始硬度为90肖氏A)的水解变化

- a—聚碳酸己二醇酯/NDI/1,4-丁二醇;b—聚己二酸己二醇新戊二醇酯/NDI/1,4-丁二醇和2%碳化二亚胺;c—聚四氢呋喃/TDI/MBCA;
- d—聚己二酸丁二醇酯/MDI/1,4-丁二醇和2%碳化二亚胺

室温下的应力应变性能 在最大应变下用快速试验方法测定的性能值如拉伸强度和伸长率，在其预测材料使用性能的能力方面是有限的。它们对部件设计没有什么帮助，而且也不适用于对不同弹性体进行对比。其实际使用范围略小些。对于功能部件，可以用施加负荷直到弹性限度的方法预测其使用性能。弹性限度也可称为弹性体的限度。在这方面，胡克定律坐标图类似于应力-应变曲线。在弹性限度之内的较高负荷下会出现永久性变形。但是，这种永久性变形是如此之小，以致对于绝大多数应用来说它们还是可以接受的。图8-9示出了三种不同硬度的聚氨酯弹性体在低伸长率下的应力-应变曲线。这些情况只与连续施加负荷有关，并且适合于拉伸和压缩两种负荷。

这些数值只要用，例如，一个急拉快松的动作（快速动作），就可以超过，因为聚氨酯弹性体在室温下具有低的流动趋向。在这种有限伸长率下短时间的超负荷作用下，材料的流动时间太短，只会出现非常小的即微不足道的变形。如果长时间地施加负荷（在恒定变形以及恒定负荷下），永久变形的趋向就会大大增强^[13]。

软链段中链的拉伸是可逆的。硬链段中有序度是有限的。由氢键键合作用所产生的高键合强度不会产生突然断裂。硬链段的附聚，是局部受到超负荷的作用，通过聚合物链的滑动及其后重新形成氢键，可以将力分布在一个更宽的范围上。硬链段中的这些不可逆的局部变形会产生流动或蠕变，并且可以作为永久变形用低倍数放大的检测方法测量。一种不期望有的但通常是可逆的弹性体性能的变化是冷硬化，即硬度随着弹性的急剧降低而增大。这种现象，在几乎所有的聚氨酯热硫化体系中，在轻微变形时，在室温下，都可以观测到。这是在软链段中结晶作用提高的结果。拉伸弹性体会使原先已经缠绕的聚合物链段产生急剧的平行取向，从而形成新的结晶区域。这种趋向随着多元醇的熔点或熔程的提高而增强。以杂聚酯为基的弹性体的结晶趋向比以均聚酯为基的弹性体要低些。此外，不同分子量的同类多元醇混合物优于所有聚ε-己内酯和聚四氢呋喃。

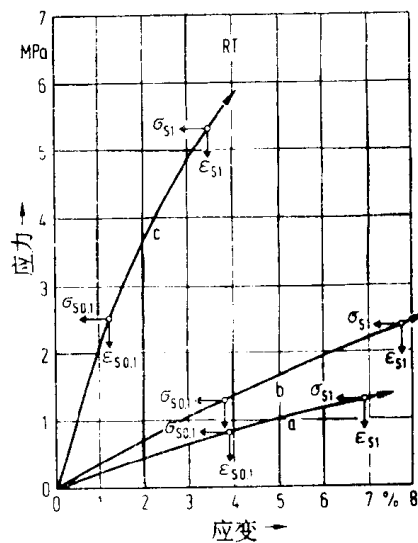


图 8-9 不同硬度的聚氨酯弹性体在低伸长率下的应力-应变曲线

a—肖氏A85；b—肖氏A90；c—肖氏A95

8.1.2 铸 塑 树 脂

8.1.2.1 电器方面

几十年来，交联的聚氨酯已在电线包覆领域作为电器绝缘材料占据着稳固的地位。正如在下面双组分无溶剂体系中所要讨论的那样，它们作为铸塑材料^[14]已经获得重要的地位。它们还可以用作承载负荷的绝缘材料^[15, 16]。它们使以不饱和聚酯、环氧树脂和室温硫化硅橡胶为基的铸塑树脂系列得以完整，并且已经使用了许多年^[17, 18]。一般说来，聚氨酯树脂可以代替冷硫化液态环氧树脂。根据DIN 16946，这两种材料都能满足反应性模塑材料的要求^[19]。但是，聚氨酯则具有加工和经济上的优点（表8-1）。

根据DIN 16945，通常是把多异氰酸酯称之为树脂，多元醇则称之为共反应剂（硬化剂）（图8-10）。共反应剂的混合产生出可模制又可硬化的反应性物质。还可添加其他材料如干燥剂（Baylith）、填料、增塑剂、颜料、阻燃添加剂和催化剂。模塑和硬化之后，反应性物质就转变成一种不可溶的反应好的材料，即实际的绝缘材料。与环氧树脂相类似，硬化的产品称之为聚氨酯模塑材料。

反应性配合剂 为了加工反应性树脂，所选用的多异氰酸酯是聚合MDI。即使填量用量较高，它也能满足低粘度从而良好铸塑性的要求。它的蒸汽压力低，自燃温度高。

象天然产物如蓖麻油一样，聚醚和聚酯多元醇也已经用作硬化剂。为了络合和减活多元醇中剩余的水，加工时添加5~10重量份的Baylith。如果添加足够的Baylith，硬化后的铸塑

表 8-1 根据DIN 16946, 环氧树脂与聚氨酯模塑材料的性能对比

性能	单位	DIN 16946的要求 类型 FS-1040-0 FS-1041-0 FS-1042-0	环氧树脂 EV 220 胺 硫 化	聚 氨 酯 多元醇-11% MDI-聚合物
挠曲强度	MPa	80~100	108	110
冲击强度	kJ/m ²	>10	30	37
拉伸强度	MPa	>50	59	62
压缩强度	MPa	85~100	87	89
马丁温度	°C	40~60	42	62
电阻率	Ω·cm	>10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
介子损耗因子		0.01	0.01	0.006
介电系数		4.0	4.0	3.6
吸水量 100°C, 30min	mg	50~80	60	62
特 点			增 塑 的	硬-坚韧

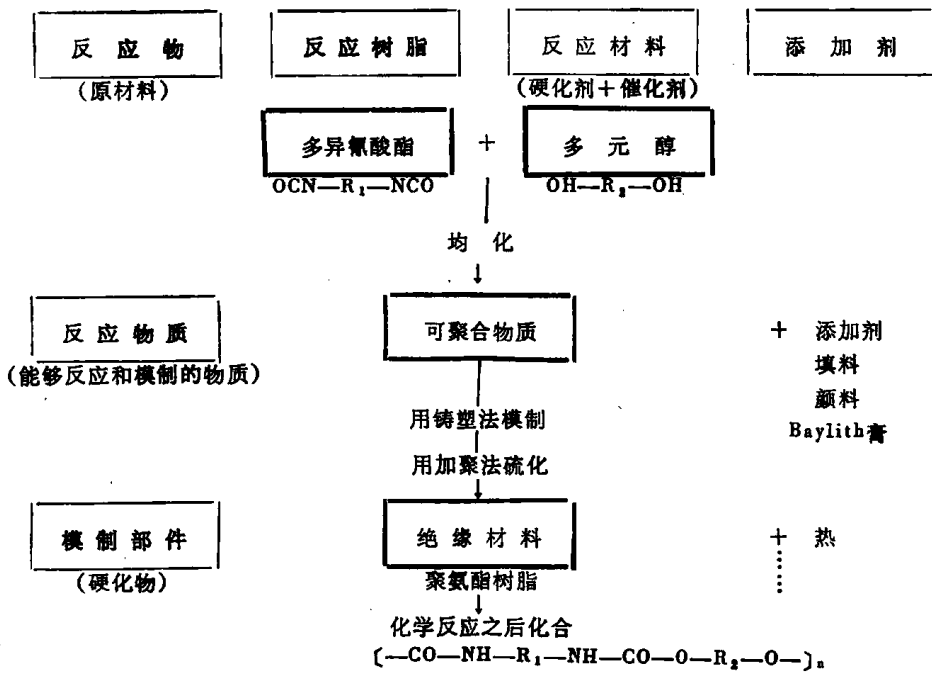


图 8-10 根据DIN 16945的分类

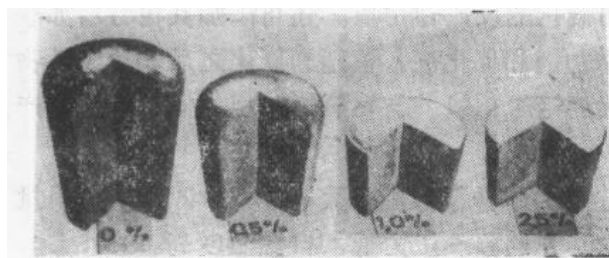


图 8-11 Zeolith膏用量的作用
0%—表面中凸, 断面有泡孔; 2.5%—表面中凹, 断面实心, 无泡孔

件表面就会在反应过程中变成中凹, 而物质的断面就会无气泡 (图8-11)。

反应性物质 反应物质由多异氰酸酯、多元醇和吸水剂组成。为了获得某些加工参数或为了改进材料性能, 要添加诸如填料、颜料、促进剂、增韧剂、增塑剂或可燃性改性剂这类产品。

Baylith膏剂和预干燥的添加剂最好在真空条件下(100Pa)在60~100℃下与多元醇混合。提高温度有助于多元醇脱气。为了将粉末状固体材料加到多元醇中并同时脱气,使用了薄膜脱气混合器^[21]。它是以立式螺杆和混合运输带与锥形排料器相结合的方式进行操作。如果对多元醇混合物加以保护,免受大气水分之害,其贮存则是稳定的。异氰酸酯很少与添加剂一起使用。

两种组分的混合比例取决于活性基团的含量。改变树脂与硬化剂的比例对加工没有影响,但对混合物性能则有影响。异氰酸酯含量不足会使产品变软。而异氰酸酯含量过多则会使产品交联程度提高,但吸水性降低,而马丁温度提高。

通过混合反应性组分,可以获得可模塑的和可硬化的物质。在搅拌之初,存在着某种程度的溶液不相容性。依据于所用多元醇的类型,搅拌时间需要3~5分钟。混合时间太短,各组分有分离的危险,并且硫化不完全。然后,将树脂铸塑到事先涂覆脱模剂的模具中。加工可以间断地一次一次注射的方式进行,也可以用输送带连续地进行。

搅拌式混合头和固定式混合头主要用于连续加工。添加有磨蚀性填料的体系一般很少以机械方法加工。使用双组分计量机械可使加工几乎不受反应性物质的有限稳定性的影响。它们可以用来加工添加有催化剂的高反应性体系^[22]。

粘度与时间的关系 通过测量粘度与时间的关系,不管是等温的还是绝热的,都可以用来说明反应性。在40℃、25℃和0℃下测量等温线(图8-12)表明,即使在0℃下,也会出现某种程度的加成聚合。与环氧树脂相反,即使在冬天的温度下,也可以生产聚氨酯。在室温下,树脂的加工时间在30~50分钟之间。如果通过在绝热条件下测量温度和粘度与时间的关系对冷硫化环氧树脂与相同反应性和温度的聚氨酯加以对比,就可以弄清楚不同加成聚合反应机理。聚氨酯的绝热线表示出粘度不断提高,而环氧树脂的绝热线要通过一个粘度最低点,这是由于反应放热加热反应物质所致(图8-13)^[23]。

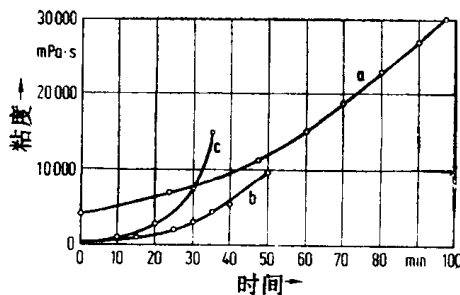


图 8-12 粘度与时间的关系(等温粘度)

测量的温度: a—0℃; b—23~25℃; c—40℃;

配方: 300重量份5%OH的蓖麻油,

200重量份11%OH的多元醇, 345重量份的聚合MDI

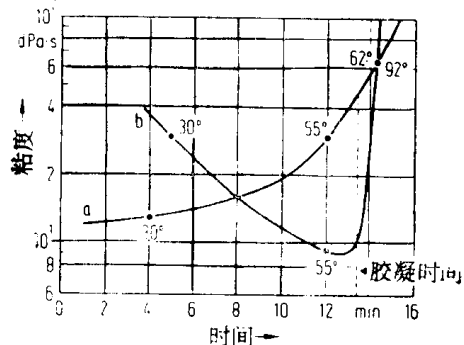


图 8-13 粘度与时间的关系(绝热粘度)

a—聚氨酯; b—环氧树脂;

加料量: 400g; 胶凝时间: 13~14min

温度与时间的关系, 放热效应: 在反应物质数量相同和粘度基本一样的情况下, 由于放热所生成的热, 聚氨酯最高温度比环氧树脂要平坦些, 低些(图8-14)^[14, 17, 26]。

硬化, 反应行为: 反应物质在硬化期间的行为特点是收缩和放热。反应速度受反应剂化学结构的影响。添加促进剂或提高温度可以缩短反应时间。

总的收缩是由化学反应引起的收缩和由冷却产生的收缩所构成。在反应收缩中, 对胶凝点前后的收缩必须加以区别^[18, 26]。液体状态时收缩愈大, 模塑部件中的应力就愈小。

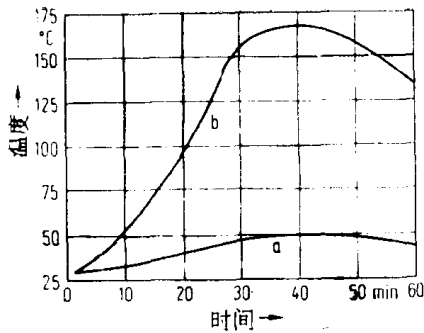


图 8-14 放热对比

贮存时间: 45~60min; 粘度: 4000~6000mPa·s; 加料量: 400~500g;
a—聚氨酯; b—环氧树脂

料有硬的和韧的,也有软的和弹性的。它们都具有良好的强度和弹性。根据DIN 7724,其剪切模量取决于温度,因此可将它们分级为硬区域(剩余模 $>10\text{MPa}$)和弹性体区域(剩余模量 $<10\text{MPa}$) (图8-15)。因此,在有关聚氨酯模制材料的DIN 16915草案中,提出将拉伸强度、肖氏D硬度和玻璃转化温度作为表示其特征的性能。这些特性数据可以测量,用以区别硬的和软的弹性材料。广泛用于浇铸树脂工艺的马丁热变形温度一般不适用于聚氨酯,因为它只可用于对硬、韧材料的测量。

模塑材料的性能在表8-2中作了比较。马丁温度、挠曲强度和耐冲击性能是表现硬材料特点的性能。弹性体材料则表现在玻璃化转化温度、撕裂强度和压缩永久变形。

对于无应力铸塑来说,胶凝点后的收缩量较大是有害的。在聚氨酯中,大部分收缩出现在液体状态之时。由于异氰酸酯的反应放热较低,放热加热铸塑件的作用会减少,因而冷却收缩就降低。由于聚氨酯总的收缩量较低,聚氨酯封装树脂对其他低膨胀系数材料的收缩压力就小。根据温度计递增法^[24,25],聚氨酯树脂的收缩压力为 $10\sim 12\text{N/mm}^2$,而环氧树脂则为 $20\sim 22\text{N/mm}^2$ 。

反应性模制材料,特性表征与分类 反应性模塑材料产生于反应物质的硬化。硬化的材

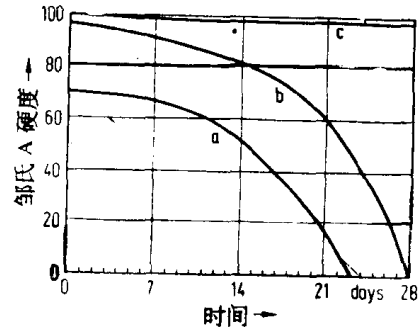


图 8-15 耐水解性能试验

肖氏A硬度与湿气箱贮存时间的关系
温度 100°C ;相对湿度95%;聚氨酯同表8-2
a—玻璃化转化温度为 15°C 的聚酯型聚氨酯;
b—玻璃化转化温度为 47°C 的聚酯-聚醚型聚氨酯;
c—玻璃化转化温度为 90°C 的聚醚型聚氨酯

表 8-2 反应性模塑材料的性能

反应性物质			1	2	3	4	5
多元醇	% OH		16.7	11.5	5.0	5.0	1.7
多元醇	重量份		100	100	100	100	100
聚合MDI	重量份		150	100	42	44	15
Baylith膏	重量份		10	10	10	10	10
在 25°C 下的粘度	mPa·s	标准	760	600	1600	650	6360
反应性模塑材料							
肖氏D硬度		≥ 60	86	84	60	20	21
玻璃化转化温度	$^\circ\text{C}$	≤ 50	+135	+90	+47	+15	-21
热变形温度	$^\circ\text{C}$	—	115	70	\geq 室温	\geq 室温	\geq 室温
拉伸强度	MPa	> 20	86	60			
伸长率	%	< 50	7	6			
冲击强度	kJ/m^2	—	50	40			
挠曲强度	MPa	—	140	110			
永久变形	mm	—	6	4			
压缩强度	MPa	—	122	88			
扯断拉伸应力	MPa	< 20			14.6	4.3	2.5
扯断伸长率	%	> 50			50	77	112.4
30%压缩屈服应力	MPa	> 5			27.9	4.1	2.4
压缩永久变形,24h	%	< 5			1.5	0.1	0.0

续表

冷水吸收率, 30天, 室温	%	0.5	0.5	0.5	0.6	3.5
电阻率	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{15}	10^{15}	10^{14}	10^{14}	10^{11}
损耗因子, 50Hz	—	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}
介电系数	—	4	4	3	5	9

性能 耐水解性能、耐高温性能和耐燃性能,对于聚氨酯模制材料的应用是必不可少的。

耐水解性能: 以聚酯多元醇为基的模塑材料易于水解, 而以聚醚为基的产品则具有水解稳定性。有一种试验方法^[27~29], 可以用在100℃和96%相对湿度下肖氏A硬度下降与贮存时间的关系来说明耐潮湿性能。一种在上述条件下贮存28天之后肖氏A硬度仍高于30度的材料被认为具有水解稳定性(图8-16)。肖氏A硬度下降到30度以下的产品最好不用于潮湿的或高湿度的场合, 因为那样会使使用寿命不足10年^[30]。另一个试验是测量标准试样在沸腾的10%氢氧化钾溶液中的重量变化作为水解降解度。催化剂对水解敏感性的影响也可以用这些不同的方法进行测量。

干热老化: 在测定耐热老化性能时, 聚氨酯模塑材料试样通常是在高于140℃的温度下因龟裂和生成气泡而损坏的。短时间受热165℃一般没有破坏作用。为了评价耐热性能, 已经证明硬的和软的弹性材料使用不同的判据是适宜的。对于硬的材料(玻璃化转化温度为90℃), 耐热老化性能的测定是根据阿仑尼马斯图中的温度-时间效应的检查结果来进行的。可以推断(图8-17), 挠曲强度从初始值下降30%; 根据DIN 53446的温度-时间限度

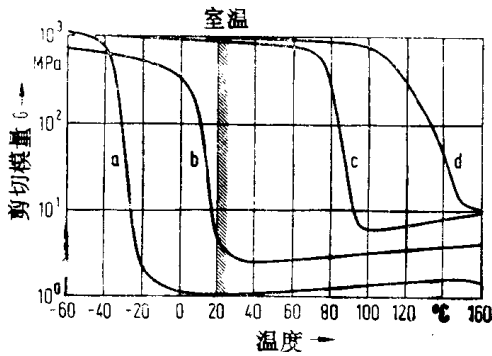


图 8-16 剪切模量G与温度的关系
状态和转化区域依据DIN 7724/2.72,
聚氨酯模塑材料以聚合MDI为基
a—OH值56的多元醇; b—OH值165的多元醇;
c—OH值363的多元醇; d—OH值528的多元醇

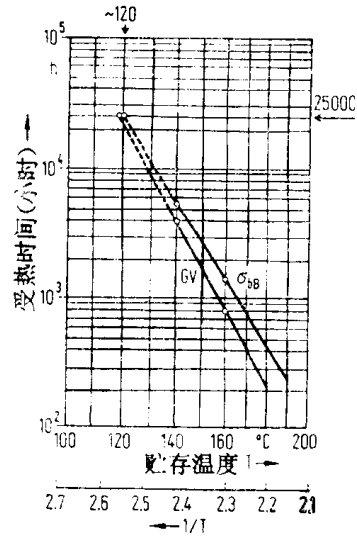


图 8-17 根据VDE 0304/2的温度限度
温度-时间限度~120℃/25000hr; GV—重量损失;
 σ_b —挠曲强度; 聚氨酯—100重量份聚合MDI,
100重量份OH值363的多元醇, 10重量份Baylith膏;
玻璃化转化温度—90℃

或根据VDE 0304/2的温度限度为120℃/25000h; 根据IEC216-1, 在以3%重量损失为限定值时, 耐热性能分布TEP为122/138。标准试样的断面(图8-18)在160℃下16周之后呈现变形。

对于软的弹性材料, 如果选择拉伸或撕裂强度和重量损失作为决定性能值, 上述方法也是适用的。如果按照DIN 57291/2, 试样在120℃下贮存8周, 则可以迅速做出说明。较软的材料如果通过添加其他增塑剂而软化, 在高温贮存期间则会变硬, 变脆。“自增塑作用”, 即在聚合物网络中形成长链分子, 可以延迟因热引起的硬化。恒定的冲击强度、撕裂强度、

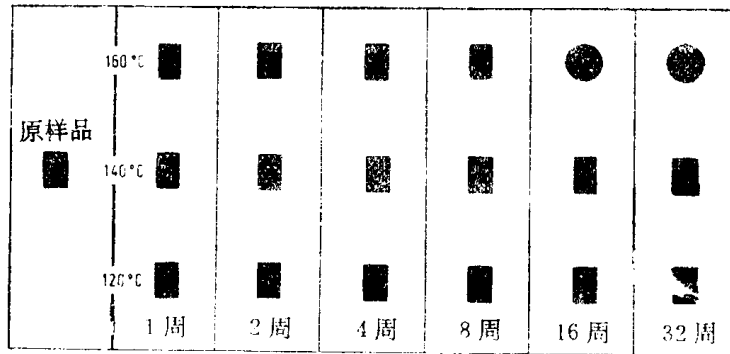


图 8-18 高温贮存后标准样品的剖面
(聚氨酯, 玻璃化转化温度为90°C)

或压缩屈服应力是保持良好弹性的结果 (表8-3)。

表 8-3 120°C 下的热老化

聚氨酯: (软弹性体配方)		50重量份 聚合 MDI 60重量份 OH值56的多元醇 40重量份 OH值364的多元醇 10重量份 Baylith膏 0.3重量份 二甲苯甲胺				
玻璃化转化温度:		+30°C				
性 能	单 位	在80°C下 二段硫化24h后	在 120°C 下 老 化 后			
			1 周	2 周	4 周	8 周
玻璃转化温度	°C	+30	+28	+27	+28	+30
扯断拉伸应力	MPa	10.1	8.7	7.8	7.3	7.0
伸长率	%	75.2	81.0	80.4	81.6	83.2
30%压缩屈服应力	MPa	11.2	12.3	8.2	8.9	8.6
24h后剩余变形	%	0.13	0.20	0.35	0.32	0.30

可燃性性能: 用于评价模塑材料可燃性性能的方法如氧指数 (ASTM 2863) 和UL法概述于表8-4中。在更高的MDI含量或更高的填料用量下可以获得更好的值。填料的类型 对耐

表 8-4 聚氨酯模塑材料的可燃性性能的比较^①

聚 氨 酯 玻璃化转化温度, °C		无 填 料				有 填 料		有填料和 阻 燃 剂	
		+15	+47	+63	+90				
蓖麻油	重量份	100	—	—	50	—	—	—	—
OH值165的多元醇	重量份	—	100	—	—	—	—	—	—
OH值363的多元醇	重量份	—	—	50	100	100	100	100	100
Baylith膏	重量份	10	10	10	10	10	10	10	10
聚合 MDI	重量份	44	42	72	100	100	100	100	100
填料									
石英粉	重量份	—	—	—	—	200	—	200	200
氢氧化铝	重量份	—	—	—	—	—	200	—	—
五溴二苯基醚	重量份	—	—	—	—	—	—	20	20
三氧化铋	重量份	—	—	—	—	—	—	5	5
氧指数 LOI值	%	21	22	28	29	30	32	35	45
可燃性等级: UL94		—	—	—	—	HB	VO	VO	VO

① 这些可燃性数据仅供参考, 不是用来预测这些或任何其他材料在实际着火条件下的特性的。

燃性能有影响。含卤化合物与三氧化二锑一起使用还可以进一步改善耐燃性能。

应用 浇注材料的作用是保护电器设备免受环境之害和增强绝缘作用。这种保护作用对于侵蚀性介质如水、化学药品和灰尘，以及对机械力如冲击和震动是很显著的。

电缆接头用的铸塑树脂 聚氨酯获准用于动力电缆、信号电缆和电话电缆已有好几年了。对于这种用途的要求在VDE 0291/2以及DIN 57291/2-1979年11月中做了规定。配方1(表8-5)的硬材料和配方2(表8-5)的软材料能满足DIN标准的要求。聚氨酯用于电缆外套如

表 8-5 配方一览表

配方编号		1	2	3
反应树脂 反应材料	聚合 MDI	100	50~60	100
	OH值528的多元醇	—	—	—
	OH值363的多元醇	100	40~50	50~75
	OH值56的多元醇	—	—	—
	OH值56的多元醇	—	—	150~200
	OH值56的多元醇	—	50~60	—
吸水剂	Baylith 膏	10	10	10
催化剂 (软的)	二甲基苯胺	0~1.0	0.8~1.2	1.0
	硫酸钡	—	—	—
填料 (硬的)	碳酸盐	—	—	50~100
	石英	150~200	120~170	—
配方编号		4	5	6
反应树脂 反应材料	聚合 MDI	70	75~100	125
	OH值528的多元醇	—	—	50
	OH值363的多元醇	50	70~90	50
	OH值165的多元醇	50	—	—
	OH值56的多元醇	—	10~30	—
	OH值56的多元醇	—	—	—
OH值56的多元醇	—	—	—	
吸水剂	Baylith 膏	10	10	10
催化剂 (软的)	二甲基苯胺	0~0.3	0~1.5	0.5
	硫酸钡	130~180	—	—
填料 (硬的)	碳酸盐	—	130~150	—
	石英	—	—	350

PVC一样对金属具有良好的粘着强度,并可能作为永久性防水密封件。用交联聚乙烯电缆材料时,其铸塑材料的膨胀系数与聚氨酯差不多。这两种材料在温度改变时相互挤压。以聚醚为基的铸塑材料的显著特点是耐酸性或碱性物质和低的吸水性。其较低的放热热量可以用一步法来生产重量较大的铸塑件,即不必根据裂口的大小来调节配方。比例合适的反应性组分用双隔室包装箱分开包装,对于电缆装配人员来说,可以简化在生产现场的使用。用这种方式包装还可使两种组份混合时防止空气中所含水分的侵入〔23,32,33〕。

电缆铸塑材料的其他用途有船舶电缆的防水材料 and 摩天大楼所用的电缆防潮材料。用于密封电缆箱和电缆管道时,材料应以铸塑型以及半固体的形式供货。通过采用这些密封方法,着火时就会延迟水的侵入,从而提高安全性。聚氨酯树脂可以用来生产F120防火级(DIN 4012)的气密和水密隔室〔17〕。

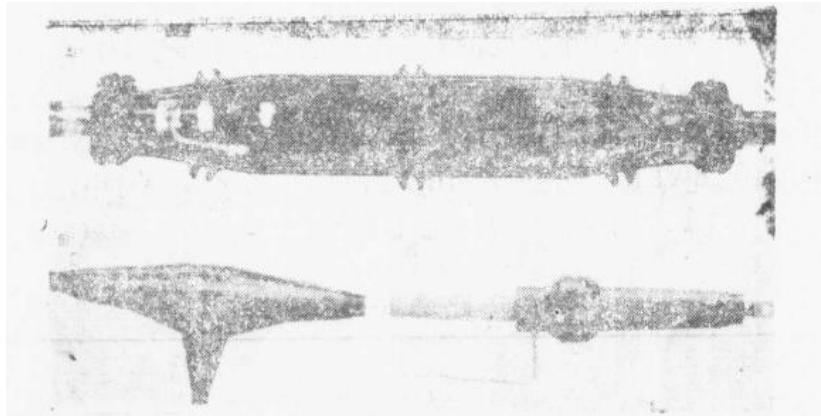


图 8-19 电缆接头

A—直通箱；B—T型支线接头；C—电缆终端

蓄电池箱铸塑件 在铅蓄电池中，聚氨酯是用作绝缘粘合树脂将上盖粘接到壳体上的。这种电池是用倾翻法或用触变树脂法制作的。在倾翻法中，将上盖的外表面朝下放置，以便向粘接处和铅连接器注入以反应物质。然后，使用倾翻装置，使壳体底朝上。树脂硬化之后，电池连接器即被绝缘，上盖也固定到壳体上（配方3，表8-5）。如果使用触变树脂，则可以不用倾翻装置。将上盖粘接处注入树脂后直接放到壳体上，这样树脂不会流掉。

由于具有长期（5年以上）耐36%硫酸的性能，聚氨酯在这方面的应用具有特殊有利的条件。另一些优点是其对壳体和上盖材料如硬橡胶具有良好的粘着强度，以及低的收缩率。其本身所固有的挠曲性可以减少低温龟裂的危险，从而使其在低至 -60°C 下也具有良好的性能。易于催化，快速硫化，则保证了加工过程的经济性。

电视显像管的内爆防护（图8-20）电视机的显像管与前荧光屏之间的连接点极易受外部震动和冲击之害。它们是内金属框架保护的。框架与显像管之间注入聚氨酯（配方4，表8-5）。不使用特殊的粘合剂，聚氨酯也能良好地与玻璃和金属相粘接。在这一应用中，在 $-40\sim+70^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，聚氨酯具有低的热膨胀系数是特别有利的。在低温下，由于收缩率较低，可以避免玻璃破碎。在低温下加工，最好添加催化剂来加速硫化，因为为了获得显像管的高组装速度，必须用机器进行铸塑。通过加热到 140°C 以上，使铸塑件软化，可以进行修理。

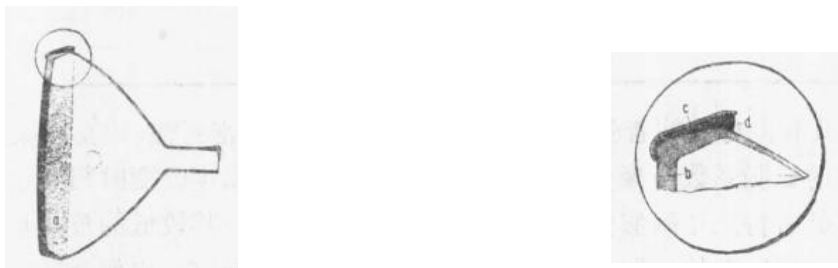


图 8-20 聚氨酯铸塑的电视机显像管

a—电视机显像管的内爆防护装置；b—玻璃管；
c—金属环；d—聚氨酯

封装与灌封 具有浸渍性能的铸塑材料对于铸塑各种不同类型的线圈是必不可少的。含有填料的材料能完全灌进最小的孔隙中并将其充满。一次性使用的和反复使用的两种模具都可以使用。前一种类型的实例是铸塑小型变压器。装有接线端的热塑性外壳起模具的作用。有源元件被完全灌封和保护起来以避免接触。可以看到，铸塑件与外壳具有良好的粘着强度。使

用填料会增强热传递性，从而减少热损失。聚氨酯可以用来制作电铃变压器。根据VDE0511，这种变压器应具有“无限的抗短路性能”。另一个例子是铸塑带有悬臂式线圈和带绕铁芯的磁性振动器。用聚氨酯树脂将磁铁完全灌封起来，从而保护线圈和铁芯免受力学应力、机械震动和环境介质侵蚀。磁性振动器必须满足VDE 170/171 的要求，因为它们在矿井输送带系统和振动筛结构中以及在防爆机械中用作无电动力源。聚氨酯配方能满足VDE的这些要求（配方1，表8-5）。

生产小型仪器变压器是用可重复使用的模具制造铸塑件的一个例子。该模具通常用金属制造，并在使用前涂以脱模剂。变压器的功能部件，线圈和铁芯，以及终端接线器，在铸塑并从模具中取出之后，用聚氨酯树脂灌封。在这里，树脂具有绝缘以及支撑结构的功能。此外，聚氨酯树脂不需要额外的绝缘。

下列性能是采用聚氨酯树脂的决定性因素：不大易于断裂的硬度使其有可能灌封铁芯而无需衬垫。热机械应力被消除。较低的收缩率和具有弹性会降低对脆弱的铁芯所施的收缩压力。结果，铁芯的导磁性没有变化，而导磁性变化有可能对仪器变压器的测量精度产生不良的影响。采用高催化剂含量的快速硫化与加热铸塑相结合的方法能缩短脱模时间。

将反应混合物在室温下用混合计量装置注到预热到60℃的模具中。模具温度会降低混合物的粘度和提高向模具各个部位的填充性。然后，混合物在高温下迅速硫化。

下面再举几个聚氨酯用作铸塑和灌封材料的实例：

- ①符合VDE 0532和0550 E级高压变压器用绝缘材料要求的环形铁芯式环形变压器；
- ②电涌放电器（避雷器）的灌封；
- ③内燃机点火线圈的铸塑；
- ④封闭电容器的铸塑（配方5，表8-5）^{〔21〕}；
- ⑤铁氧体磁芯线圈的封装^{〔18〕}；
- ⑥带有簧片触点的电磁开关的铸塑；
- ⑦电齿轮变速箱电缆的铸塑件；
- ⑧保护印刷电路的涂覆树脂。

支撑绝缘部件：聚氨酯树脂已经进入绝缘领域。在这一领域中，它们必须满足结构承载功能的要求。20kV的变压器，采用硬的标准聚氨酯常压铸塑材料，可以满足用热硫化环氧树脂以传统的真空铸塑法生产的变压器的同样要求。今天，除了环氧树脂绝缘的变压器之外，市场上还出售36kV以下的聚氨酯浇铸变压器。用计量混合机在室温或高于室温的温度下加工会起特殊的作用^{〔35〕}。容易催化，硫化周期就短；二段硫化可以减少到几个小时。其他一些优点是不大易于龟裂和具有良好的弹性。为了用六氟化硫作为绝缘介质生产变压器，首先用聚氨酯铸塑变压器壳体而不灌封线圈。硫化后，用绝缘气体六氟化硫真空灌注线圈。

对于支撑绝缘，一般使用石英作为填料。由于需要高温（90℃）悬臂强度（VDE 0674），模塑件必须具有高的马丁温度。使用反应性非常强的多元醇混合物，有可能超过热硫化环氧树脂的悬臂强度（配方6，表8-5）。

新的进展^{〔36〕} 带有适当催化剂的多异氰酸酯，经三聚作用生成具有非常好热稳定性的聚异氰尿酸酯。反应高于160℃时，就会产生副产物碳化二亚胺，释放的二氧化碳会使浇铸件产生气泡。添加环氧树脂和乙烯基单体可使三聚反应与共聚反应同时进行，因此，阻止了碳化二亚胺的形成。这样就能获得具有优良强度和高耐热性能的无气泡的均匀浇铸件（图8-21）。

如果将多异氰酸酯（聚合MDI）、苯乙烯、双酚A环氧树脂和叔胺催化剂相混合（表8-6），那么所得混合物室温粘度就低，并可填充石英。对其进行真空脱气后，贮存寿命为45分钟。将该混合物在60℃下硬化6小时，或在80℃下硬化5小时。为了完成硫化，将铸塑件

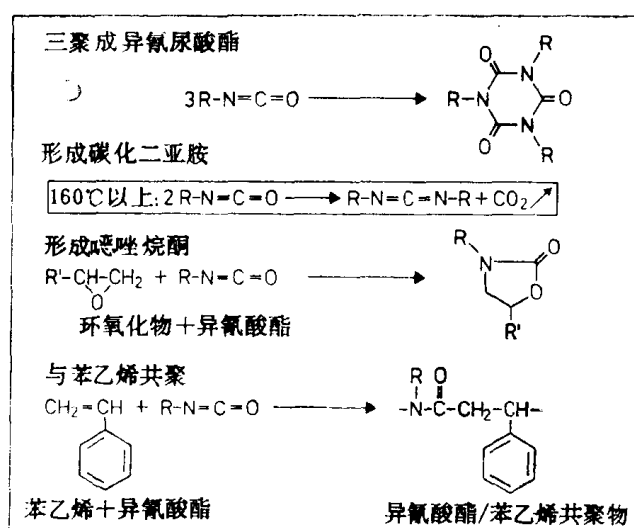


图 8-21 异氰酸酯共聚物的反应与结构

加热到玻璃化转化温度220℃左右，保持16小时。用这种铸塑方面所得部件的性能特殊优越^[36]：耐热性能（马丁温度）为250℃（DIN 53458）；180℃下长期耐热性能使铸塑树脂达到热H级（VDE 0304，VDE 0530）；水解稳定性 在湿气箱（100℃，100%相对湿度）中贮存300天以上，肖氏D硬度基本上不变；玻璃化转化温度高于300℃；在室温与180℃之间的介电强度基本上保持在30kV/mm。

未加填料的聚氨酯体系，其应用领域是高温固体绝缘。含有填料的体系，可用于生产支撑绝缘体部件。

表 8-6 异氰酸酯/苯乙烯/环氧树脂共聚物

反应性物质			
100重量份二苯基甲烷二异氰酸酯（2,4-异构体含量60%）			
40重量份苯乙烯			
5重量份双酚A环氧树脂（当量180）			
1重量份二甲苯胺			
模 塑 件 性 能	单 位	无 填 料	60%石英填料
拉伸强度	MPa	55	80
挠曲强度	MPa	100	110
冲击强度	kJ/m ²	13	7
马丁温度	℃	210	>250
	·F	410	>480

聚氨酯涂覆材料耐天候作用的经验启发人们用聚氨酯树脂进一步进行制作户外暴露的绝缘体的实验^[36]。1973年研制出了一种以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为基的户外应用体系。这种聚氨酯铸塑树脂可以与脂环族环氧树脂相比美。脂环族环氧树脂与以IPDI为基的聚氨酯的对比数据示于表8-7。通过对66%石英填充量的模塑材料进行对比可见，聚氨酯体系具有高的耐热性能，以及良好的挠曲强度和耐冲击性能，此外，还具有良好的水解稳定性。良好的

表 8-7 空气中绝缘用的配方

性能	单位	脂环族环氧树脂		脂环族聚氨酯	
		石英粉	硅烷化石英	石英粉:氢氧化铝=2:1 石英粉	氢氧化铝
马丁温度	℃	100~110	100~105	130~140	130~140
挠曲强度	MPa	120~130	125~135	140~150	105~115
耐冲击性能	kJ/m ²	11	12	13	10
IEC 587					
抗过渡漏电性能 kV		3.5	3.5	4.5	6.0
ASTM-D 495					
耐电弧性能 sec		200	200	220	360
水扩散前后的耐火花 击穿性能					
干态 kV		25	25	26	26
湿态 kV (100h, 沸水)		8	21	24	24

表面强度对于天候和电暴露是极为重要的。关于在高电压下表面性能与抗表面过渡漏电性能、耐电弧性能、水扩散前后的耐电火花击穿性能之间关系，实验室试验结果表明，聚氨酯适合于这种应用。以脂环族异氰酸酯和聚醚多元醇为基的聚氨酯在性能和经济方面与热硫化脂环族环氧树脂差不多^[37]。对于作为户外绝缘体使用的适用性进行短期实验室试验之后，将试样安装在线路上(20kV)和电站上(110~150kV)进行现场试用(图8-21A)。用这种聚氨酯体系制作开关装置也是令人感兴趣的。实验证明，能够制作在绝缘油中对聚氨酯表面电弧放电之后不会出现龟裂的铸塑件，且不仅热变形温度，而且长期耐热性能都高于130℃(133/148℃的温度持续时间为20000/5000h)。

8.1.2.2 接合密封剂

接合密封剂和铸塑材料在地上地下建筑、汽车工业、造船业、容器制作、航空工业、绝缘玻璃的生产和其它领域的密封方面获得了许多应用。关于材料和应用的首次基本研究工作

是由A. Damusis于1967年进行的，题目是“密封剂”^[38]。例如，根据机械变形性能、原材料、粘合机理或应用领域，提供了各种各样的密封材料。H. Lucke对此有过概述^[39]。

聚氨酯是与其他聚合物材料如聚硫化物、硅橡胶、聚丙烯酸酯和橡胶一起用于密封的。聚氨酯化学具有提供许多分子结构的可能性，因此能获得广阔的硬度范围。通常，软的弹性材料是以10~60肖氏A硬度范围加以使用的。基本的反应是在芳族或脂族多异氰酸酯与直链的

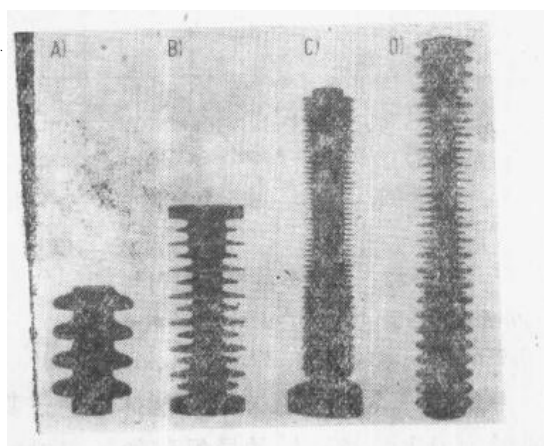


图 8-21A 原型户外用绝缘体

	A	B	C	D
高度 (mm)	185	260	1215	1500
部件重量 (kg)	2.1	2.5	~40	~60
工作电压 (kV)	15	20	110	145

或略微枝化的含羟基聚醚或聚酯之间进行的。还可以使用聚丁二烯多元醇和天然产物如蓖麻油。

铸塑材料一般是以聚醚多元醇为基的。

许多时候，它们都含有增塑剂、填料和添加剂，以获得预定的性能。使用聚氨酯体系初期出现的问题如对潮湿的敏感性和贮存稳定性都是可以控制和解决的^[40,41]。实际上，密封剂材料可以作为冷硫化单组分或双组分体系加以应用。例如，在建筑行业，它们大部分是以双组分加以使用，作为自动找平的地板密封剂。它们可以有效地用作筒装糊状单组分材料。这种密封剂具有特别好的耐磨性能、耐油性能、高的弹性和回弹性及良好的低温挠曲性^[42,43]。

双组分体系 直接法以及预聚体法已在密封材料的生产中获得重要的地位。在直接法中选用的异氰酸酯主要是MDI。TDI用于预聚体法。共反应剂一般为短链二醇。为了避免因多元醇中的残余水而生成气泡，可添加干燥剂如分子筛。脂族或芳族多胺反应太快，不可能制作出可用的密封剂。带有封端异氰酸酯基团的预聚体可使密封剂获得长的使用寿命。适用的产品可用聚醚多元醇和TDI与烷基酚的反应产物来生产^[44]。所获得的芳基酯的脲基基团，在室温下通过再生的烷基酚而能与脂族多胺相反应。水对反应没有影响，因此可以使用含水填料。使用特殊的催化剂可使硫化速度在很宽的范围内进行调节^[45]。与环氧树脂相结合，可以获得更多的应用。

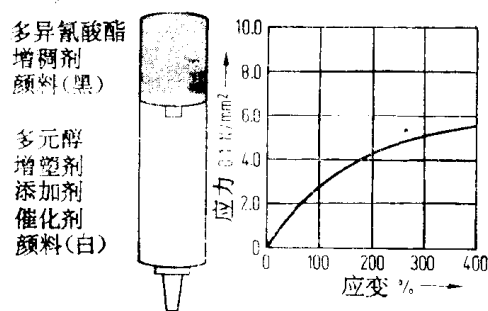


图 8-22 双组分接合密封材料

100%定伸强度=0.25N/mm²；伸长率=450%；
肖氏A硬度=20(23℃)，27(5℃)，32(-20℃)

单组分体系 单组分聚氨酯体系通过其表面与大气水分相接触而硫化。TDI与聚醚多元醇的低NCO含量预聚体的异氰酸酯基团对水具有足够的反应性。这种反应是以已知的释放二氧化碳气体和形成脲键的方式进行的。

为了避免在厚的密封剂层中产生气泡，对硫化特性必须加以调节以使二氧化碳气体排放出去。

与这种方法相反，潜硫化体系可使反应进行而不生成二氧化碳气体。潜硫化体系含有封端硬化剂，这种硬化剂通过大气湿气的作用而转化成反应性产物。它们是胺与醛或酮的反应产物。用异氰酸酯基团反应性较低的预聚体可以制备出贮存稳定的混合物。在所考虑的配合剂中，只有几种实际用于制作密封剂。

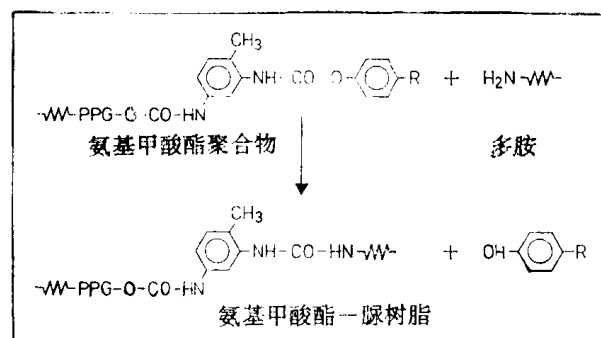
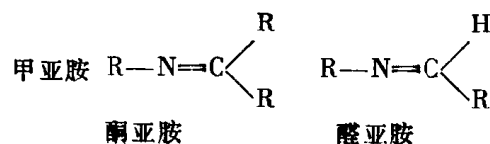
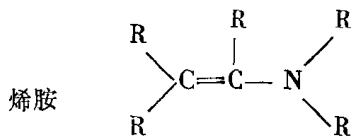
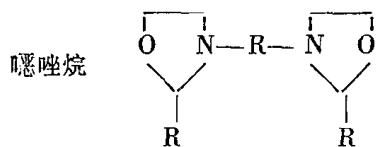


图 8-23 胺硫化

双官能团的酮亚胺是与封端异氰酸酯预聚体相结合而使用的^[46]。其贮存稳定性是有限的。



适当的双官能团的烯胺可以制出带有脂族异氰酸酯预聚体的良好的贮存稳定的体系。以这种体系为基的密封剂材料是反应非常迅速的系^[47,48]。



咪唑烷对于湿气几乎不敏感。在有多异氰酸酯存在的情况下，首先出现水解平衡的迅速移动。由于水解环被打开，形成氨或羟基基团并与NCO基团相反应^[49]。氨基甲酸酯改性的双咪唑烷也用于制作密封剂^[50,51]。

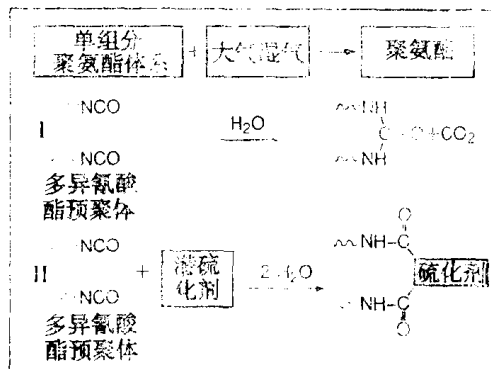


图 8-24 聚氨酯单组分体系-湿气硫化

8.2 热塑性聚氨酯弹性体

具有热塑性特点的聚氨酯弹性体最早是在五十年代报道的^[54~56]。

热塑性变形是在温度和压力的作用下反复的塑化作用^[52]。如果聚氨酯弹性体含有线性硬链段（二异氰酸酯和扩链剂）和线性软链段（长链二醇），它们则可用热塑性方法进行加工。此外，硬链段必须能够可逆熔融而不使聚氨酯键降解（见2.5.2）。当然，硬链段只具有有限的耐热性能。具有等摩尔数MDI和1,4-丁二醇的硬链段在230~237℃下熔融而略有分解。可获得分子量超15000的基本上不枝化的长链分子。链可以平行方式或缠结方式排列^[53,58,73]。交联型弹性体或热固型塑料不可能反复熔融。

大多数TPU（热塑性聚氨酯弹性体）都具有弹性特性；其玻璃化转化温度一般都低于0℃^[52]。

没有弹性软链段的产品是脆的MDI/1,4-丁二醇或硬的HDI/1,4-丁二醇。后者类似聚酰胺，有段时间曾在市场上出售过。现在，这类产品已没有多大意义。

8.2.1 生产

MDI是生产TPU所用的主要二异氰酸酯。在特殊情况下如具有光稳定性的产品，可使用HDI和IPDI（见3.2）。

一般说来，1,4-丁二醇用作扩链剂。乙二醇、1,6-己二醇和1,4-双-β-羟基乙氧基苯（HQEE）在这方面意义不大（见3.4）。二胺只用于特殊的场合作为扩链剂。用IDPA进行扩链的产品耐热性能和弹性较低。用于铸塑型弹性体的二胺如MOCA和3,5-二氨基-4-氯苯甲酸酯不能用于热塑性弹性体。用这些二胺生产的TPU产品熔点是如此之高，以致不能用不

使材料分解的一般热塑性方法进行加工。

生产多元醇组分，已经使用了许多种聚酯和某些聚醚（见表8-8和表8-15）。

表 8-8 生产TPU产品用的长链多元醇(分子量2000)
的玻璃化转化温度 T_g 和熔点 T_m

多元醇	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$
聚丙二醇	-73	—
聚丁二醇	-100	32
聚己二酸-1,4-丁二醇酯	-71	56
聚己二酸己二醇-1,4-丁二醇酯	-60	17(37)
聚己二酸-1,4-己二醇-新戊基二醇酯	-57	27
聚 ϵ -己内酯	-72	59
聚碳酸-1,6-己二醇酯	-62	49

8.2.1.1 实验室制备

原材料的反应可在一个简单的搅拌釜中进行。可添加诸如脱模剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、颜料、催化剂和其他添加剂一类材料。首先将多元醇与添加剂一起加入，然后在边搅拌的情况下迅速加进二异氰酸酯和扩链剂（一步法）。用预聚体方法时，首先使多元醇与过量二异氰酸酯相反应，然后加进扩链剂，以完成整个反应。初始温度为60~120℃，然后在反应过程中将温度提高到200℃。

将反应所得物质进行后熟化，切割造粒。加工方法在下节说明。

8.2.1.2 工业生产

TPU的大批量生产采用连续法^[59]，而不采用间歇法。前一种方法为，将原料混合在一起，铸塑到运动的输送带上，在该输送带上它们继续进行反应，变成固体。将胶片冷却，破碎，并用造粒机研磨。所得的不规则颗粒通过挤出和造粒转化成均匀一致的状态（圆柱形或球形）。众所周知反应可在双螺杆挤出机中进行^[60~62]。用这种方法时，可在一道工序中生产出TPU并将其转变成规则的颗粒形式。

8.2.1.3 含有其他材料的混合物

极性聚氨酯热塑性材料可以与其他热塑性塑料相混合，作为共混聚合物进行加工。根据热塑性塑料的极性，混合物各组分的可混性并非是无限制的。作为极性材料的PVC、ABS和聚碳酸酯，与TPU有良好的相容性。非极性材料如聚乙烯、聚丙烯有与混合物相分离的倾向。

加进少量的TPU，可使脆性的热塑性塑料如聚甲醛的抗冲击性能得到改进，韧性降低。

软的TPU品级已用作PVC的非渗移性增塑剂。这种PVC-TPU共混材料具有无增塑剂聚合物的优点，并且在与其他塑料如聚碳酸酯相接触时不会产生应力龟裂。其他优点是低温挠曲性、耐磨性能和耐油性能好。

与热塑性塑料相混的这种一般规则也同样适合于TPU与橡胶的相容性。非极性产品如EPDM、丁二烯类和异戊二烯类橡胶与TPU不相容，而丁腈橡胶和苯乙烯-丙烯腈橡胶则与TPU具有良好的可混性^[63,64]。

8.2.2 加工

一般说来，热塑性聚氨酯是以现成的颗粒状材料供应的。它们可用热塑性材料熟知的方法和设备进行加工。最重要的加工方法是铸塑、挤出和压延（片料熔融设备）。对材料的特定要求需使用不同的加工方法。现已有适合于某些加工方法的特殊品级TPU。

8.2.2.1 颗粒材料的准备

干燥的颗粒材料无需准备即可使用。潮湿的颗粒材料在使用前必须进行干燥处理。这可用急骤干燥器或加压空气干燥烘箱在100~110℃下干燥30分钟~2小时的方法来进行。适于加工的最大允许水分含量约为0.1%。在露天贮存时，在正常的天候条件下，TPU颗粒材料吸收大约0.5%的水分。

8.2.2.2 成品部件的后处理

TPU部件经后热熟化后获得其最佳性能。这一点尤其适合于其复原行为（压缩永久变形）。根据材料类型和部件构形，在80~120℃下后熟化15~20小时一般就足够了。如果未经熟化，部件在使用之前应在高于20℃的温度下贮存4~6周。

8.2.2.3 废料和回收材料的使用

注道残料、流道冷料和报废部件可以重新粉碎，并与新鲜材料相混合，重新用于注射模塑。由于有轻微热降解的可能性，一般只添加10~30%的回收材料。加工100%的回收材料也是可能的。再次加入的废料不得含有杂质。此外，对回收材料进行预干燥处理往往是必要的。

回收材料与新鲜材料的混合物常常使挤出制品不均匀。因此，习惯的做法是将挤出废料用于注射模塑，而只要所生产的制品允许有较低的机械性能，也可挤出100%的回收材料。

8.2.2.4 添加着色剂

热塑性聚氨酯一般以本色颗粒供应。着色剂可在加工机械的机筒里塑化过程中添加进去。适合的着色剂是无机颜料和几种有机颜料，它们是以颗粒状颜料浓缩物或以颜料糊的形式与TPU颗粒材料相混合的。也可混以非结合颜料，但是，由于易于分离和受灰尘侵害，这种方法不大常用。

用TPU制作粒状颜料浓缩物是有好处的。聚苯乙烯颜料颗粒不太合适。聚乙烯和聚氯乙烯颜料颗粒与TPU不相容。颜料一般以下列用量加以使用：

粒状颜料	1~4%
糊状颜料	0.5~1%
颜 料	0.2~0.5%

在上述用量下，具有良好塑化螺杆的机器会制造出着色均匀的挤出制品和注射模塑件。安装在螺杆与注嘴之间的固定式混合器有助于分布颜料。固定式混合器是一种容易买到的用于各种规格注射模塑机和挤出机的现成产品。

8.2.2.5 注射模塑

热塑性聚氨酯一般可以用所有适用于热塑性塑料的注射模塑机进行加工。目前的工艺水平是大批量生产小到精密机器所用的不到1克的精密部件，大到设备制造和汽车工业所用的注射重量在10公斤以下的重型大面积部件。注射模塑机中的塑化可用通用螺杆进行。示于图8-25的螺杆特别适用。螺杆可用液压方法或用电动马达驱动。具有足够高的转矩是很重要的

的。例如,45mm规格的螺杆应具备900Nm的转矩。螺杆应以周向速度不超过0.3m/s的速度旋转。各种直径螺杆的最大转速(rpm)示于下表

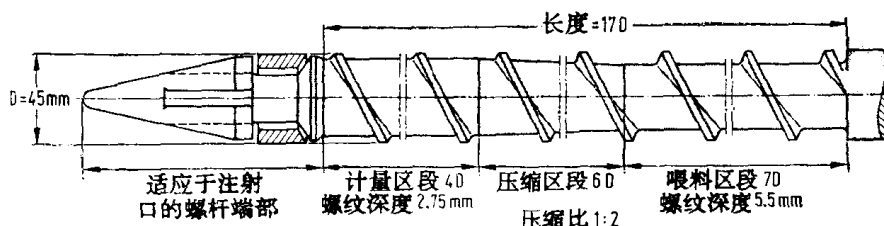


图 8-25 注射模塑螺杆

螺杆直径, mm	30	40	60	90	120	150
螺杆速度, rpm	190	140	95	65	50	40

螺杆速度标准值

加工温度取决于材料的硬度、机器的规格和加热区段的数量。图8-26示出经验证的温度分布。对于各种不同硬度的TPU来说,下列温度是适合的:

硬度, 肖氏A/D	熔融温度
75~90/28~40	180~210℃
90~95/40~52	190~225℃
>95/>55	210~245℃

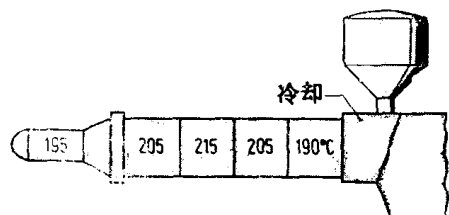


图 8-26 注射模塑的机筒温度分布

由于TPU的熔融粘度比较低,就有可能充满长的流道。只需要使用其他热塑性材料注射压力的一半就可以充满模具。另一个优点是可用阶式压力进行加工。注射压力为 $300\sim 1000\times 10^5\text{Pa}$ ($1\text{bar}=10^5\text{Pa}$); 恒压为 $100\sim 500\times 10^5\text{Pa}$ 。模塑周期对于成本计算是重要的,依据下列参数而定:

材料硬度: 软TPU周期长, 硬TPU周期短。

部件壁厚: 周期随壁厚增加而延长。

模具温度: 冷却到 20°C 为标准温度; 壁厚大则要求模具温度为 5°C , 薄部件(壁厚小于 2.5mm)在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 下能有效地加工。

部件构形: 复杂部件易于变形, 因此需要较长的周期。

由于形状韧性比硬热塑性塑料低得多, 并且具有弹性性能, 在模具布置方面必须遵循几项具体的规则: 注射口要有足够的锥度($6\sim 8^\circ$), 并且要尽可能地短; 流道的断面要比其他热塑性塑料所用的流道要大些。

模具的模腔要适当排气。脱模顶杆应尽可能地大。冷却槽的直径要大些, 以便于对模具进行良好的温度控制, 并且应尽可能地靠近模腔。

脱模斜角对TPU不象对硬热塑性塑料那样起作用。已证明, 位于长部件脱模方向的阶式断面是有效的。如果材料的伸长率达到 150% , 带凹槽的部件也可脱模(一般使用空气压力, 但也可使用机械方法)(图8-27)。

注射可以通过销钉式、薄膜式或隔膜式注射口进行。所需的断面主要与部件的壁厚有

关。硬TPU制品也可使用隧道式注射口，软制品则会出现剪切的问题。

部件的非直接注射可用热流道系统进行。

收缩率与材料类型、部件构形和加工条件有关。由于存在着许多影响因素，精确地预先确定收缩率是困难的（图8-28）。往往只有用原型模具才有可能精确地预先确定收缩率。

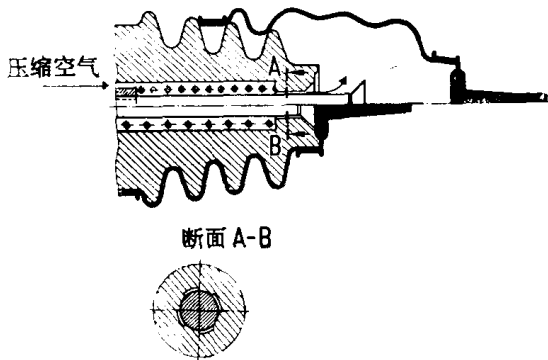


图 8-27 用压缩空气脱模带凹槽部件

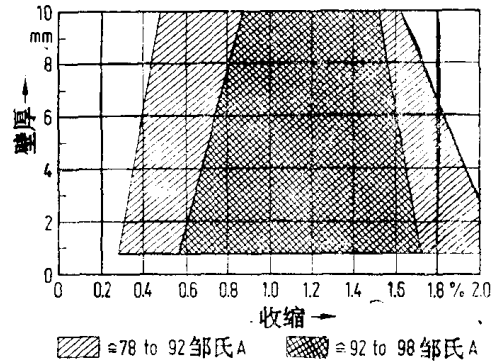


图 8-28 收缩与壁厚和硬度的关系

8.2.2.6 挤出

硬度在92肖氏A以下的热塑性聚氨酯适合于用挤出机进行加工。异型件、软管、电缆外套、吹制薄膜和挤出薄膜都可以用挤出机生产。适用于其他热塑性塑料的挤出设备也适用于TPU的加工。为了使挤出机适合于TPU，螺杆应具有下列特点：长径比为20~25，压缩比为2.5:1~3.5:1。在某些情况下，2:1的压缩比也可以。上限压缩比不得超过4:1。已验证的螺杆结构侧面图示于图8-29。

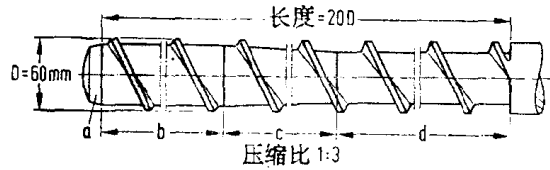


图 8-29 挤出螺杆

a—与适配器相连接的螺杆端部；b—计量区段；c—压缩区段；d—喂料区段

除了上述结构之外，还可使用“PVC螺杆”（从喂料区段到口型压缩力逐渐提高）和所谓的BM螺杆（多个单波式结构）。短的压缩式螺杆不适用于TPU。

螺杆上的剪切销钉不会增加TPU熔体的均匀性。在某些情况下，它们却会增加剪切热，从而使材料降解。但是混合销钉可以改进着色的均匀性。

连接器、注嘴和注射头可与热塑性塑料所用的一样，为一般结构。流道应具有良好的流动性（没有“死角”），且容量应尽可能地小。螺杆尖端与注嘴尾端之间的通道应为短通道。挤出机结构必须使压力保持在 $500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下。TPU的加工温度介于 $170 \sim 220^\circ \text{C}$ 之间。实际使用的温度分布示于图8-30。这一温度分布适用于螺杆直径为90mm、转速范围为 $15 \sim 45 \text{ rpm}$ 的挤出机。对螺杆不必进行冷却或进行温度控制。机筒各区段应装配有带有可调冷却装置的可靠温度控制器。

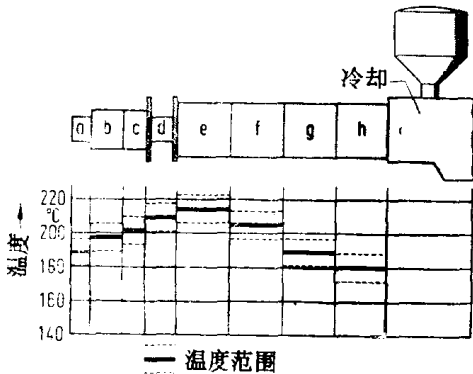


图 8-30 挤出的机筒温度分布

a—口型；b、c—挤出机头；d—适配器；e~h—机筒区段

对于TPU来说，只有在把隔离膜（即水），放置在活动表面上时，才有可能对挤出产品

进行精压加工。

挤出制品直接导入水槽中即可冷却,也可用喷水或气流或二者联用的方式冷却。由于塑性TPU的熔融挺性低,必须在尽量靠近口型处冷却挤出制品。

热塑性聚氨酯薄膜可以在0.03~3mm厚度范围内进行生产。吹制薄膜的生产厚度一般在0.03~0.3mm之间。再厚些的薄膜则以平面薄膜形式挤出。前面所述的挤出设备适用于薄膜生产。根据所需薄膜类型,挤出机可装配吹塑口型或片型口型。在吹塑生产中可用标准设备进行冷却、牵引和卷取。在片型薄膜生产中,压延机辊筒应冷却到3~5℃。

对于TPU的加工,吹塑法的价值越来越大。工业部件和特殊的容器可用吹塑法经济地生产。特殊品级的TPU能提供这种方法所需的较高的粘度。可以生产出不同壁厚的预制件,而对于较大的部件则可使用存储器。必须使修边技术和脱模技术适应用这种材料的挠曲性和高切割强度。

8.2.2.7 压延

用TPU涂覆各种基底材料可用熔融压延法来进行。这种方法还要求使用与熔融特性和与熔融辊分离相应的特殊品级TPU。可使用双辊或三辊压延机。薄的涂层可用粒状材料直接喂料法制备。厚涂层或较高加工速度则要求使用辅助挤出机,用以将熔融TPU喂到压延机辊筒上。

8.2.2.8 粘接/熔接

热塑性聚氨酯部件,只要表面积小,就可以用N-甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺这类溶剂直接粘接在一起。以异氰酸酯改性的聚酯为基的加有以异氰酸酯为基的硬化剂的双组分聚氨酯粘合剂也适用于TPU与其自身、其他塑料、金属、木料、皮革等材料的粘接。环氧树脂粘合剂也粘接得很好。

TPU与TPU的熔接,可用下列方法:热空气或热氮气熔接;受热反射镜熔接;加热工具和热脉冲熔接;高频熔接;摩擦熔接。

用受热空气或氮气,可以制造较长的熔接件和对接板。气流的温度应为290~320℃。熔接用的圆形TPU线可用作熔接填料。

受热反射镜(温度为270~320℃)适用于在前面熔接异型件。

加热工具和热脉冲熔接适用于薄制品如薄膜。

厚度在2mm以下的平面部件可用高频熔接法粘接。在1:4以下的不同厚度的半成品可用这种方法粘接。

摩擦熔接法可用于旋转对称的部件。所要熔接的部件必须具有足够的扭转挺性和耐压性能。周向速度一般为4.5~8m/s。

8.2.3 性 能

热塑性聚氨酯产品是第一种能用热塑性方法加工的具有橡胶弹性的合成材料。它具有与其他类型聚氨酯弹性体同样高的性能(见8.4)。

图8-1对热塑性聚氨酯与其他材料的杨氏模量进行了对比。热塑性聚氨酯的杨氏模量主要受软硬链段比例的影响。软产品(70~85肖氏A)含有20~25%(重)的多异氰酸酯,非常硬的产品(65~80肖氏D)多异氰酸酯的含量则高达55%(重)。后者只用芳族异氰酸酯生产。添加填料如碳酸钙、云母粉和滑石粉,可以提高TPU产品的韧性。添加玻璃纤维会使韧性明显提高^(83,85)。

TPU产品的性能在文献中已有报道^[66,69]。在这里只想用图例说明那些与所用原材料关系极大的性能。

8.2.3.1 耐热性能

硬链段主要决定着在较高温度的功能能力^[58]。用1,4-二-β-羟乙基氢醌(HQEE)作为扩链剂可以获得最高的耐热性能。以MDI为基的TPU系列,耐热性能以下列方式随扩链剂而变化: 1,6-己二醇<1,4-丁二醇<乙二醇=HQEE (图8-31)。拉伸应力应变性能与扩链剂的关系也是如此(图8-32)。

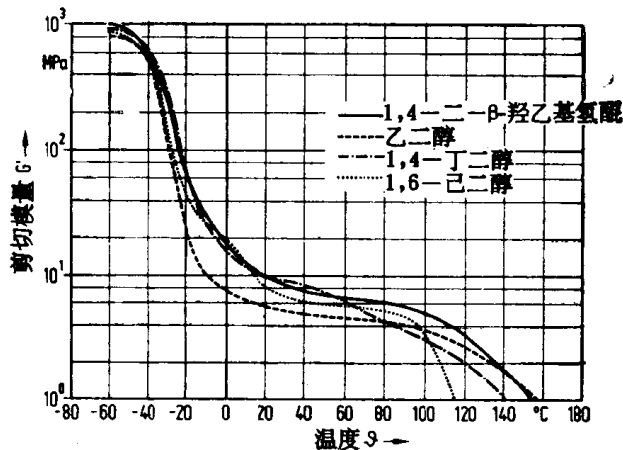


图 8-31 以聚己二酸丁二醇酯、MDI和扩链剂为基的TPU的剪切模量G与温度的关系 (DIN 53445)

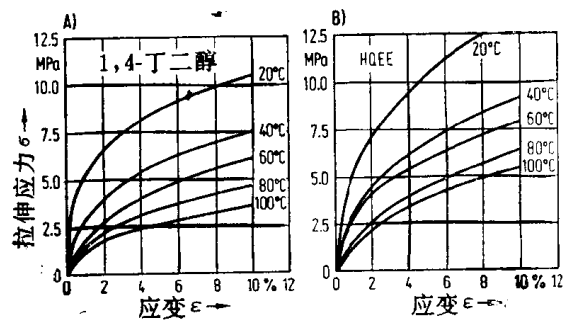


图 8-32 以酯-MDI和扩链剂为基的TPU (60肖氏D) 的应力-应变坐标图
A—1,4-丁二醇; B—1,4-二-β-羟乙基氢醌

在以相同材料为基的TPU系列中,较硬的产品耐热性能高(表8-9)^[74]。在这一系列中,较硬的产品含有较多的扩链剂和同样多的二异氰酸酯。

硬链段中作为第二组分的二异氰酸酯也对弹性体的高温性能有影响。典型硬链段分子的行为示于表8-10。

表 8-9 配方(多元醇与扩链剂之比例)对硬度和耐热性能的影响

聚酯多元醇 分子量2000 (重量份)	扩链剂 1,4-丁二醇 (重量份)	二异氰酸酯 MDI (重量份)	硬度肖 氏A/D	硬链段熔点(MDI +1,4-丁二醇) °C	耐热性能 (短期暴露的上限温度) °C
90	10	约 39	87/34	180~190	80~100
85	15	约 52	93/40	约190~200	100~110
80	20	约 66	97/52	约210~220	110~120
66	34	约 103	98/72	220~235	120

可以得出如下结论:

软品级TPU (80~90肖氏A) 的耐温性能,根据负荷和所用原材料,为60~90°C。在较低负荷下,可能在短时间内会超过上述温度。较硬品级的TPU,耐温水平要比软品级高10~25°C。

表 8-10 硬链段的熔点

二异氰酸酯	扩链剂	硬链段 软化点和熔点 用毛细熔点法目测
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)	1,4-丁二醇	软化 $\approx 120^{\circ}\text{C}$ 熔化 $\approx 230\sim 237^{\circ}\text{C}$ ②
	乙二醇	软化 $\approx 200^{\circ}\text{C}$, 烧结 235°C 熔化 $241\sim 243^{\circ}\text{C}$ ②, 变浊 246°C
	HQEE①	软化开始 243°C 熔化 $247\sim 260^{\circ}\text{C}$ ②
	1,6-己二醇	软化 $\approx 150^{\circ}\text{C}$, 烧结 188°C 熔化 $193\sim 198^{\circ}\text{C}$
六亚甲基二异氰酸酯(HDI)	1,4-丁二醇	软化 $\approx 100\sim 148^{\circ}\text{C}$ 熔化 $\approx 160\sim 172^{\circ}\text{C}$
	乙二醇	烧结 110°C 熔化 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$
	HQEE	软化 $\approx 140\sim 150^{\circ}\text{C}$ 和 192°C 熔化 $212\sim 226^{\circ}\text{C}$ ②
	1,6-己二醇	软化 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ 熔化 $158\sim 160^{\circ}\text{C}$
1,5-萘二异氰酸酯(NDI)	1,4-丁二醇	烧结 $\approx 260^{\circ}\text{C}$ 到 320°C 不熔化
	乙二醇	软化 $\approx 200^{\circ}\text{C}$, 到 260°C 部分熔化, 305°C 不完全熔化
	HQEE	超过 288°C 变成褐色 熔化 $298\sim 302^{\circ}\text{C}$
	1,6-己二醇	熔化 $290\sim 295^{\circ}\text{C}$ ②
2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)	1,4-丁二醇	软化 $\approx 140^{\circ}\text{C}$ 熔化 $200\sim 216^{\circ}\text{C}$
	乙二醇	烧结 $\approx 50\sim 106^{\circ}\text{C}$ 熔化 $\approx 118\sim 130^{\circ}\text{C}$
	HQEE	软化 $\approx 140^{\circ}\text{C}$ 熔化 $200\sim 216^{\circ}\text{C}$
	1,6-己二醇	软化和烧结 $\approx 50\sim 112^{\circ}\text{C}$ 熔化 $143\sim 157^{\circ}\text{C}$

① HQEE=1,4-二- β -羟乙基氢醌。

② 熔化同时分解。

混合其他热塑性材料如聚碳酸酯, 可使TPU的耐温性能略有改进。

无机填料也影响热性能。填料的粒子形状起着重要作用。平片状粒子(云母)和纤维状粒子(玻璃纤维)在10%(重)下可使耐热性明显提高(短期达 130°C)^[63, 65]。添加玻璃纤维可使线性热膨胀系数从200降低到大约 $35 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。玻璃纤维增强的TPU对与金属相粘接具有特殊的意义。

8.2.3.2 低温性能

TPU中的硬链段主要承担耐高温性能, 而决定低温功能的是软链段。聚醚的玻璃转化温度比聚酯低。而在后者中, 由己二酸丁二醇酯和己二酸己二醇酯构成的线型聚酯以反聚己内酯的玻璃化转化温度最低。TPU的玻璃化转化温度一般比多元醇高 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$, 而非非常硬的产品还要高些^[58]。由于玻璃化转化温度为 $-25\sim -60^{\circ}\text{C}$, TPU的低温曲挠性适合于许多应用领域。

在热塑性聚氨酯中，由于伸长而引起的结晶偶尔也会起作用。尤其是使用可结晶的长链聚酯，长期预拉伸会使弹性体硬化。这时，剩余变形比较大。使用混合多元醇即多元醇混合物有可能消除这种现象。由于其阻尼性能，在动态负荷下，这种现象重要性不大。TPU的温度回升比较快。偶尔在室温也会出现硬化，但是在低温下则截然不同。

TPU的低温性能可由剪切模量曲线加以说明。模量随温度的降低而提高(图8-31)。较硬品级TPU的刚性提高出现得比软TPU要早些(图8-33)^[74]。

在缺口冲击试验中(DIN 53453)，软品级TPU在-30℃下不出现破裂。在这一试验中，硬品级TPU则会破裂，但是在室温下所吸收的功常常比其他材料要充分。

8.2.3.3 动态特性

与高弹性橡胶相比，热塑性聚氨酯具有高机械阻尼性能。这一点可以看作是，例如，图8-33中的机械损失因子 $\tan\delta$ ($G'':G'$)。在室温下，较软品级TPU的机械阻尼性能一般比较低。在相同变形下温升也较低。

因为TPU是一种差的热导体，因此由动态负荷所产生的热消散得缓慢。热生成与所施加的频率和力都有关系。因此，部件如胶辊不得超负荷，也不得在高速下运行。

对适合于动态负荷下使用的TPU自然是根据模量来选择。在相同负荷下，韧性愈高，变形愈低。

8.2.3.4 透气性

聚氨酯弹性体的空气渗透性一般都低。表8-11示出85肖氏A硬度的TPU对几种气体的渗透性测量值。

表 8-11 Desmopan 385的透气性(DIN 53536)样品厚度约1.5mm; $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{NTP}) \times \text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{latm}} \right] \times 10^{-9}$ ^①

	25℃	60℃
二氧化碳(CO ₂)	99	350
空气	4.6	24.3
氮气(N ₂)	3.0	10.7
氧气(O ₂)	9.9	41.8

①在 1.0133×10^5 Pa压差下每 cm^2 表面积，每 cm 厚度样品，每秒透过的气体 cm^3 (在 1.0133×10^5 Pa压力和0℃下)。

软TPU产品具有比较高的湿蒸汽渗透性。以HDI或MDI为基的85肖氏A硬度的TPU的2mm厚的试样，渗透值为 $80 \sim 110 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ (DIN 53122)。较硬的TPU的渗透值为 $20 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ 。

8.2.3.5 耐化学药品性能

正如8.1.1.6的引言中已经讲过的那样，许多关于铸型型聚氨酯弹性体(主要是热铸型体系)的耐化学药品性能的说明，也适用于热塑性聚氨酯材料。在最终产品中，上述两种材料的原材料和化学键的类型基本相同。此外，对于TPU来说，抗水解或抗微生物侵蚀的性能

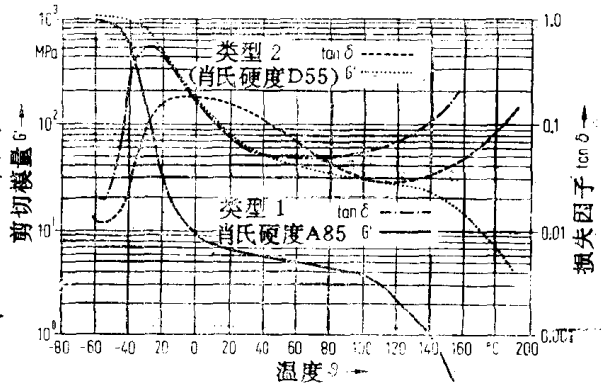


图 8-33 机械损失因子 $\tan\delta$ 和剪切模量 G' 与温度的关系

取决于其硬度和所用多元醇的类型。对于长链二醇组分来说，聚己二酸酯、聚碳酸酯二醇和聚醚等系列会使TPU相应具有较高的耐水解性能。可将以碳化二亚胺为基的水解剂添加到聚酯型聚氨酯中^[67,68]。使用这类材料会使弹性体的寿命提高1倍到3倍(表8-12)。在中欧气候条件下的天候试验证明，未加防水解剂的聚酯型聚氨酯在5年之内表面未受侵害。对于长期与潮气相接触，尤其是在较高的温度如在热带气候条件下，加强水解防护还是必要的。

表 8-12 85肖氏ATPU在水中100℃下拉伸强度的变化(主要化学成分: MDI/1,4-丁二醇/多元醇)
〔2mm厚试片的拉伸强度, MPa(DIN 53504)〕

多元醇	时间, 天							
	0	2	4	6	8	10	12	15
短链二醇己二酸酯	42	24	0	0	0	0	0	0
短链二醇己二酸酯+stabaxol 1	40	34	24	18	4	2	1	0
长链二醇己二酸酯	44	38	16	4	2	1	0	0
长链二醇己二酸酯+stabaxol 1	45	41	40	37	36	30	26	3
己内酯	42	35	16	4	3	1	0	0
己内酯+stabaxol 1	40	38	36	35	33	30	24	4
含有醚基的聚丙二醇	35	22	20	16	15	12	9	5
四氢呋喃	35	18	15	13	12	11	10	8

稀酸和稀碱会使相应类型的TPU有微小的降解。应避免与强酸(包括羧酸)和强碱较长时间地接触。

非极性溶剂, 如饱和烃, 对于极性聚氨酯几乎没有任何影响。这一点也适用于戊烷、己烷、环己烷、石油醚、石油溶剂、煤油和石蜡油。与这些介质接触几周, 即使在高温下, 也只会引起微小的溶胀。机械性能基本上保持不变^[66]。芳族溶剂所产生的溶胀程度要高些。向汽油中添加芳族化合物具有同样的作用。机械性能随溶胀的增大而降低。溶剂挥发之后, 机械性能几乎接近于初始值(表8-13)。酒精(也用作汽油添加剂)和胺对TPU的影响只是酯键和氨基甲酸酯键产生缓慢而不可逆的分解。即使TPU在润滑油和脂这类介质中的溶胀程度低, 但它们往往含有影响TPU稳定性的添加剂^[68,69]。

表 8-13 TPU在有机溶剂中的贮存对重量(W)和拉伸强度(T)的影响—在24℃下贮存到恒定重量
(14~28天)并在24小时后取得数据。变化以初始值的%计

	石油溶剂		ASTM*油		矿物油		丙酮	
	W	T	W	T	W	T	W	T
85肖氏A聚酯型TPU	+2.5	-6.3	-0.1	-2.8	-0.5	-4.3	+5.7	-19.5
85肖氏A聚醚型TPU	+6.0	+8.1	+0.4	+15.0	-0.1	-18.0	+1.2	-25.0
87肖氏A聚酯/醚型TPU	+5.0	+1.1	+0.2	+17.9	-0.2	-0.8	-3.8	-29.8
58肖氏D聚酯型TPU	+1.1	-6.0	+0.2	+3.4	-0.1	-13.3	+0.1	-36.4
60肖氏D聚醚型TPU	+3.7	-3.8	+0.2	-2.7	±0	-4.4	+5.3	-31.9

随着溶剂极性的增强, 其对TPU的侵蚀作用也相应地增大。短链酮和卤化烃会引起高程

度的可逆溶胀，但是较长时间的接触也会导致不可逆的损坏（见表8-13）。

TPU可为二甲基甲酰胺、吡啶、N-甲基吡咯、四氢呋喃和丙烯酸乙酯所侵蚀，有时甚至完全溶解。硬TPU比软TPU溶解缓慢；高分子量TPU则比低分子量TPU缓慢。TPU与上述某些溶剂的溶液已在涂覆工业中获得了应用（见第十章）。

大多数品级的TPU在天候暴露时都褪色^[70,71]。这种现象对机械性能几乎没有影响。这一点是在中欧气候条件下历时5年的实验过程中发现的^[72]。

象所有类型的聚氨酯一样，根据其多元醇的化学结构，在长期与土壤或海水接触之后，TPU也会受微生物的侵害。聚醚型聚氨酯一般能抵抗这种侵害。可以观察到因霉菌侵害而造成的表面轻微褪色，但这种褪色并不意味着材料的机械损坏。

8.3 特种弹性体

8.3.1 混炼型聚氨酯橡胶

“混炼型橡胶”这一命名，清楚地表示出这种聚氨酯与天然橡胶和许多合成橡胶在材料形式和加工方面的相似性。通过混炼型聚氨酯的硫化而获得的许多基本的弹性体物理化学性能与用铸塑法或热塑性法所产生的弹性体大致相同。聚氨酯化学的许多方面在这里都为橡胶工业所利用，而橡胶工业的机器原来是为加工天然橡胶而设计的。聚氨酯使弹性体的种类齐全了^[75]。

加工的第一步是制备高粘度的聚氨酯。这可以用开炼机或班伯里型密炼机来进行。在混炼机中，将其与添加剂相混合，变成一种混炼好的可硫化胶料（见3.3.3）。

8.3.1.1 生产

与铸塑法或热塑性法生产聚氨酯弹性体不同，混炼型橡胶胶料一般用多元醇与化学计量不足量的多异氰酸酯相反应的方法进行生产。用这种方法可以获得必要的混炼状态。

与用不饱和单体的聚合法获得的普通混炼型橡胶相比，混炼型聚氨酯的分子量常常略低些。

通常不使用分子量作为混炼型聚氨酯的特性指数。用诸如溶液粘度这类方法对分子量进行直接测定是困难的，并且对于许多产品来说几乎是不可能的，因为在没有破坏链的情况下，氨基甲酸酯基团分子间的力妨碍溶液化。

但是，用间接方法如根据原材料比例的计量或通过端部基团的分析往往有可能估算出分子量。对于实际应用来说，混炼型聚氨酯的加工性能，与其他混炼型产品一样，都是用门尼粘度来表征的。

原材料是从聚氨酯生产所常用的那些材料中选择（见8.1）。所选用的聚醚或聚酯多元醇决定着化学和物理性能如低温挠曲性、溶胀性能、耐水解性能等。最好的异氰酸酯是TDI和MDI，有时也用NDI或TODI（见3.2）。所选用的扩链剂应在硫化体系中起特殊的作用。对于使用硫磺的硫化，使用带有双键的含OH基官能团的胶料。对于过氧化物硫化，作为大分子组成物的MDI是一种适合的共反应剂。

原材料的制备、混合和反应按聚氨酯化学的常规加工方法进行（见第四章）。由于异氰酸酯的化学计量不足和优先使用双官能团的原料，硫化成硬橡胶需要较长的时间，因此可将胶料硬化成片状材料。有时，混炼型聚氨酯橡胶直接用发货包装箱生产。但是，用这种方法

难以生产出标准的品级。片状材料一般用开炼机或班伯里型密炼机混合均匀。用这种方法可以很容易地混入其他添加剂如硬脂酸。

下列实例可以看作是组成混炼型聚氨酯橡胶的典型例子：

A. 用硫磺或过氧化物硫化

2000分子量的聚乙二醇	1.0mol
单烯丙基甘油醚	0.5mol
2,4-甲苯二异氰酸酯	1.46mol

B. 用过氧化物硫化

2000分子量的聚己二酸乙二醇丙二醇酯	1.0mol
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	0.96mol

C. 用异氰酸酯硫化

2400分子量的聚己二酸二乙二醇酯	1.0mol
1,4-丁二醇	1.0mol
甲苯二异氰酸酯 (65% 2,4-体/35% 2,6-体)	1.80mol

8.3.1.2 硫化体系

硫磺硫化 从硫化促进剂的货源以及在配方选择使用和将混合物转变为成品的加工方法方面的知识来看，混炼型聚氨酯橡胶应使用硫磺硫化。传统的橡胶具有高的双键含量，可使硫化配方随意变化。在混炼型聚氨酯橡胶中，结构中有不饱和的组分，其含量必须保持在限度之内，因为它们会使成品硫化体的弹性性能降低。已证明，对于使用硫磺的快速完全的硫化反应，其用量必须达到4~6%（以多元醇计）。尽管对其他化合物进行了广泛的研究，但单烯丙基甘油醚，有时三甲醇丙烷单烯丙基醚，仍然是所使用的材料。

另一个问题起因于氨基甲酸酯基团对硫化体系中所用的许多组分的有限稳定性。在所有的加工建议中都规定不得使用氧化锌，因为它无疑会影响硫化体的耐热空气和耐水解性能。因此，对于硫磺硫化，可供选择的配方不多，硫化条件也很有限^[76~78]。

目前建议使用的胶料如下：

混炼型聚氨酯橡胶	100	2-巯基苯并噻唑	2.0
硬脂酸	0~0.5	二苯并噻唑二硫化物的	
填料	变量	氯化锌络合物	0.5~1.0
聚碳化二亚胺	0~3.0 ^①	硬脂酸钙	0.5
二苯并噻唑二硫化物	4.0	硫磺	1.5~2.0

在150℃下硫化20~40分钟。

① 用作聚酯型聚氨酯的水解稳定剂。

过氧化物硫化^[79] 适合于硫磺硫化的混炼型聚氨酯橡胶也可用过氧化物硫化。为此，最好是生产出没有特殊不饱和化合物的聚氨酯，尤其是在用MDI作为多异氰酸酯组分的情况下，因为它能够通过中间亚甲基基团而生成自由基。

烷基芳烷基过氧化物、二芳烷基过氧化物或二烷基过氧化物都适用于混炼型聚氨酯橡胶的硫化。实际上，二异丙苯基过氧化物和异丙苯基特丁基过氧化物已证明特别有效。

向胶料中添加多官能团化合物如氰尿酸三烯丙基酯，可以提高交联密度，或减少过氧化物的用量。过氧化物硫化的胶料的配合相当简单：

混炼型聚氨酯橡胶	100.0	聚碳化二亚胺	0~4.0 ^②
硬脂酸	0.5	过氧化物	1.5~4.0
填料	变量 ^①	氰尿酸三烯丙基酯	0~1.0

① 酸性填料不适用，因为它们会促进过氧化物的酸催化分解。因此，交联密度会因自由基生成数量的减少而降低。

② 聚酯型聚氨酯的水解稳定剂。

过氧化物热离解而生成自由基是一级反应，只与温度有关。因此，只要选择温度就可以使硫化时间在一个宽的范围内变化。使用上述过氧化物时，在150~210℃的温度范围内，温度提高10℃就会使加热时间减半，而所得物理性能相同。

这种胶料也完全适用于反应性注射模塑，因为在190℃下硫化时间只需1分钟。

用硫磺或过氧化物硫化混炼型聚氨酯橡胶，是在分子链间产生交联。这样就会形成一种类似于其他硫化橡胶的网络结构。形成氢键并使模量、拉伸强度、耐磨性能和其他性能得以改进的氨基甲酸酯基团的数量并不太多。对于许多工业应用来说，添加炭黑或相同活性的浅色填料，可以获得较高的所需物理性能。这样看来，填料的类型对聚氨酯性能的影响与其他橡胶相同^[78]。

下面所述的异氰酸酯硫化是按照一种不同的原理进行的^[80]。低分子量的氨基甲酸酯基团含量高的混炼型聚氨酯橡胶是通过与异氰酸酯的进一步反应而转变成弹性体的。优先的反应是通过端部羟基基团的链增长反应，但也会通过脲基甲酸酯或缩二脲结构的形成而产生交联反应的。

一般来说，为此目的，要使用2,4-甲苯二异氰酸酯的二聚体，作为非缔合的脲二酮二异氰酸酯进行反应（见3.3）。离解成两个TDI分子即通过OH基团打开脲二酮环并且形成脲基甲酸酯，其数量是很少的。

混炼好的胶料比较好的贮存稳定性是由于TDI二聚体这种硫化剂的高熔点和低溶解度而产生的。

胶料成分：

混炼型聚氨酯橡胶	100.0	2,4-TDI的二聚体	8~12
硬脂酸	0.5	聚碳化二亚胺	1~3
填料	变量,常不需要	Pb催化剂	0.1~0.5

在30℃下硫化10~20分钟。

生产原理非常类似于二醇交联的铸塑型聚氨酯弹性体的形成反应（见8.1.1）。对于混炼型和铸塑型这两种聚氨酯弹性体，一种适当的扩链剂和补加同样数量的二异氰酸酯都会使材料变硬，但仍具有高的弹性。

适当的胶料可以配合如下：

混炼型聚氨酯橡胶	100.0	1,4-二-β-羟乙氧基苯(HQEE)	12.5
硬脂酸	0.5	2,4-TDI的二聚体	30
填料	通常不加	Pb催化剂	0.1~0.5
聚碳化二亚胺	1.0~3.0		

在130℃下硫化10~20分钟，然后在110℃下在热空气烘箱中二段硫化24小时。

8.3.1.3 加工细节

混炼型聚氨酯各种品级的物理形态和硫化化学适合于特定的模塑方法。

挤出平板硫化用的半成品或简单型材用的半成品通常并不特别困难。复杂的型材不可能

直接用挤出机制得。与天然橡胶相比，混炼型聚氨酯粘性较差，胶料也比较干燥，因此压延、层合或叠合如胶辊的包胶是困难的。

用硫磺或异氰酸酯硫化时，可采用热空气硫化法。但是，这种硫化方法不适用于过氧化物硫化。这与这类交联通常所出现的情况是一样的。所有的交联类型都适用于平板硫化，常常也适用于传递模塑法。也可以采用注射模塑法，尤其是用过氧化物硫化，而且注射模塑法对于薄壁部件也是有把握的。对模具的所有部件应进行精确的温度控制。

8.3.1.4 硫化胶的性能

据测知，三种硫化体系的基本差别在于硬度范围和高温下的压缩永久变形。

硫磺硫化：		过氧化物硫化	
硬度，肖氏A约50 ^①	50~80 ^②	硬度，肖氏A约为50 ^①	60~75 ^②
压缩永久变形		压缩永久变形	
24小时 20℃	20~40	24小时 20℃	5~10
70℃	25~40	70℃	8~15
100℃	70	100℃	20~30
		125℃	50~70
异氰酸酯硫化			
硬度，肖氏A70 ^③	80~97肖氏A (60肖氏D) ^④		
压缩永久变形			
24小时 20℃	15~20		
70℃	40		

①无填料，或添加增塑剂。

②根据填料类型和用量而异。

③无填料。

④无或有填料，补加异氰酸酯和扩链剂。

在所有的产品当中，过氧化物硫化产品的撕裂强度比较低。在所有的材料中，拉伸强度、伸长率、回弹性和磨耗损失的差别不大。这些性能实质上使这些产品具有特殊的价值。商品化的产品示于第十五章。

8.3.1.5 水交联

将用多元醇与二异氰酸酯，如1,5-萘二异氰酸酯或3,3'-二甲基联苯4,4'-二异氰酸酯制得的NCO封端的预聚体用化学计量不足的水相搅拌混合，可以获得一种脆的泡沫体。这种泡沫体可以用开炼机压实而成橡胶类片材。这种片材用平板硫化机在大约150℃下模压成高性能的弹性体。这是一种生产聚氨酯弹性体的最老的方法，由于这种弹性体有高的弹性，撕裂强度和耐磨性能现在仍符合实际使用要求。

8.3.2 聚氨酯胶片

在玻璃纤维增强的不饱和聚酯树脂（FRP）方面，片状模塑胶料（SMC）即胶片的热压模法已经获得了重要的工业地位。用FRP模塑的部件具有良好的机械强度和高的热变形温度，但在较高的弯曲和冲击负荷下会因脆性破裂而失效。对于通过开发特殊树脂、用弹性体改性或者使用聚酯纤维来改进FRP的冲击强度，已经进行了大量的研究工作。一方面，非增

强的聚氨酯弹性体具有挠曲性和坚韧性,另一方面,SMC工艺在市场上业已确立,促使聚氨酯体系得以发展。这种体系可以用现有的设备加工成胶片,并且可以在一段时间之后用平板硫化机制成模塑部件。

8.3.2.1 生产

生产聚氨酯胶片用的原材料是多元醇和多异氰酸酯,以及必要的添加剂和长度在10mm以上的玻璃纤维。由于聚氨酯反应而产生的稠化过程可以在所需的基质粘度下中止。这可以通过选用适当的反应剂来实现。

生产胶片可以用带有刮刀装置的常规设备进行。因此,胶料的贮存寿命必须长些,这可以通过精密调节反应性来实现。原材料是以双组分体系的形式进行加工的:

组分A: 聚醚多元醇

添加剂(催化剂、颜料、脱模剂)

填料(碳酸钙、氢氧化铝、高岭土)

组分B: 芳族多异氰酸酯

例如,将2英寸(50mm)长的玻璃纤维混入A和B两种组分的反应混合物中。树脂与填料和玻璃纤维的混合比例约为40:30:30。

小批量的A和B的混合物可用一步法以间歇方式进行生产。大批量的生产,可以使用商品化的计量混合设备。用这种方法时,可将A和B的反应混合物直接从混合头或通过压力软管输送到浸渍装置的刮刀箱中。

8.3.2.2 聚氨酯胶片的加工

SMC可以在贮存3~7天之后用平板硫化机进行模压。将剪切好的坯料放进130~150℃的热模具中,在 $30\sim 50\times 10^5\text{Pa}$ 的压力下用平板硫化机进行模压,硬化成模塑部件。模压时间依据于模具的温度和模具的几何形状。薄壁部件在150℃下可在2分钟内脱模;壁较厚的部件则需较长的模压时间。复杂的部件应在较低的模具温度下进行生产。脱模采用添加内脱模剂的方法协助进行。

8.3.2.3 性能

成品部件的机械性能取决于树脂基质的性能、玻璃纤维的含量和纤维的长度。表8-14对含有和不含有玻璃纤维的加有填料的树脂基质的几个机械性能值进行了对比。

表 8-14 不含玻璃纤维与含有31%2英寸玻璃纤维试片的机械性能对比

机 械 性 能	不含玻璃纤维	含有玻璃纤维
拉伸强度, MPa	16	112
挠曲模量, MPa	700	5800
伸长率, %	110	3
耐裂口增长性能, kN/m	60	—
在-30℃下的冲击强度, kJ/m ²	—	100
线性热膨胀系数(室温→60°)($10^{-6}\times\text{K}^{-1}$)	200	12

这种新材料的高坚韧性与中等模量范围相结合,使其能承受冲击负荷。阻流板、挡泥板或缓冲垫这类部件已经制造成功。将这种材料用于其他工业领域,例如电气控制台,也正在探索之中。与FRP相比,聚氨酯较高的挠曲性会使部件具有较大的压缩性,从而能吸收较多

的能量。在设计阶段应将这一点考虑进去。

8.4 聚氨酯弹性体的应用

聚氨酯弹性体基本上在所有工业部门中都获得了广泛的应用，这是因为它具有独特的性能，其中最重要的有：在整个硬度范围内的高弹性；在宽的温度范围内的挠曲性；良好的耐天候性能；良好的耐油、耐脂和耐许多溶剂的性能；优良的耐磨性能；与同样硬度的橡胶相比具有较高的杨氏模量。

为了使聚氨酯弹性体适合于具体的应用，需要了解聚氨酯体系的化学性能以及预定应用所预期的机械性能和结构性能。要弄清楚把聚氨酯弹性体推广到具体应用中去所实际存在的一些限制，诸如上下限暴露温度、接触的介质、预计的应力范围等这样一些条件。为一组给定条件选择适当的聚氨酯弹性体要围绕下列三个主要方面考虑：机械性能；化学性能（例如多元醇组分）；加工方法。

机械性能 区别各种不同聚氨酯弹性体的基本根据之一是肖氏A和/或肖氏D硬度性能。应用对肖氏A或D硬度的要求通常规定该应用所需的聚氨酯弹性体的类型。其他一些可能对部件制造有关系的机械性能有，例如，弹性模量，在例如0.1%和1%伸长率下的极限弯曲、拉伸或压缩应力，和其他任何同类的相应数据。当然，这些数据不可能用于精确计算该应用所需的聚氨酯弹性体，但却起着确定哪种材料能满足实际的以及所期望有的生产要求的关键作用。

在同样硬度的各种不同聚氨酯体系中，如果弹性体部件是安装在动态条件下的，那么还应考虑其他一些因素。由于具有高机械损失因子 ($\tan \delta$) 的聚氨酯弹性体的高阻尼性能(见8.2.3.2)，在弹性体部件内部会产生相当高的温度。

在长期静态负荷应用中，应对聚氨酯弹性体的蠕变性能加以考虑。就压缩永久变形而言，蠕变性能可以推断材料的使用性能。长期拉伸和压缩试验可以获得这一性能的确切数据。

毫无疑问，在聚氨酯弹性体的其他性能中，还必须考虑其性能与温度有很大关系的重要性。剪切模量研究可以获得有关这一性能的数据（见8.1.1.2和8.2.3.1）。

化学性能 正如前几章所述，聚合物的性能取决于聚氨酯体系所用的基本组分多元醇的性质。表8-15对以聚酯和聚醚为基的聚氨酯弹性体的化学和机械性能进行了对比。这种对比

表 8-15 以聚酯和聚醚为基的聚氨酯弹性体(肖氏硬度75A~60D)的性能对比

性 能	聚 酯	聚 醚
耐磨性能	+	-
承重、压缩永久变形等	+	-
低温挠曲性	-	+
耐水解性能	-	+
热老化性能	+	-
在油、脂、溶剂和水中的溶胀	+	-
氧、臭氧和紫外稳定性	+	-
耐高能辐射性能	+	-
耐微生物和霉菌性能	-	+

① 表中，+—良好；—不良。

对于肖氏硬度范围为75A~60D的聚氨酯弹性体材料一般都是有效的。除此之外，还必须考虑具体应用所规定的判据。为了确定基本组分多元醇的类型，必须对一些性能（如贮存稳定性）进行测量，以便对预计的使用性能与用每种类型的多元醇所获得的性能进行对比。尤其是聚酯类能生产出满足各种化学性能和热性能的各种不同的产品。

例如，在某些应用中，与以聚酯为基的聚氨酯相比，以聚醚为基的弹性体由于耐磨性能较低，其优越的耐水解性能可能就不起作用。但是，一般说来，聚酯类聚氨酯由于具有优越的耐磨性能，被规定用于制作高磨损的结构部件。相反，以聚醚为基的聚氨酯弹性体一般则被规定用于水解是主要问题和耐微生物侵害等场合。

加工方法 聚氨酯弹性体的三种最重要的加工方法是：热塑性加工法；铸塑加工法；硫化加工法。

在这些范围之内，有许多可供选择的涉及各种不同技术和经济的可能的加工方法。这种选择取决于制品的尺寸、所要制作部件的数量和重量。

在某些情况下，具体产品或性能决定着所用的加工方法。下面是一个简化各种类型聚氨酯弹性体名称所常用的缩写表：

TPU——热塑性聚氨酯弹性体	PES——以聚酯为基的弹性体
CPU——铸塑型聚氨酯弹性体	PET——以聚酯为基的弹性体
cc——冷硫化体系	A/D——肖氏硬度A/D
hc——热硫化体系	

8.4.1 在汽车工业中的应用

从五十年代末以来，聚氨酯弹性体在汽车工业中获得了许多应用。今天，这种弹性体可用于各种各样的私人 and 商用车辆中，涉及各种各样的应用，其中包括安全装置。

毫无例外，在这些应用中都使用以聚酯为基的聚氨酯弹性体。由于部件的生产数量很多和每一部件的重量都不重，小型部件都是用热塑性聚氨酯材料，有时是聚氨酯橡胶材料来制造的。有时也会使用以萘二异氰酸酯为基的泡沫聚氨酯弹性体。

8.4.1.1 车轮连接器、转向横拉杆连接器、车轴支杆连接器

现在轿车通常所用的单个车轮悬架和为此目的所用的转向总成就是以带有聚氨酯弹性体轴承的球型连接器为基本组件的。图8-34示出了轿车所用的新式前轴的原理。

车轮球型连接器和转向横拉杆端部起着完全不同的作用。上下两个车轮球型连接器都承担着车辆重量的作用，必须吸收所有上下运动对车轮所施加的动态力。而转向横拉杆端部则只负责传递转向轮的转向运动。与轿车所用的单个车轮悬架不同，公共汽车由于负荷大而带有刚性轴。使用空气减震器的车辆如公共汽车和载重车必须抵抗横向和垂直方向的应力，并且使用由万向连接器连接的连接式车轴。在上述所有这些情况下，都使用聚氨酯弹性体作为承重组件和润滑脂防护罩。

在每一种结构中，部件设计和尺寸所需考虑的主要问题是承重和应力，它们具有完全不同的性质。

图8-35示出使用热塑性聚氨酯弹性体球和润滑脂防护罩的转向横拉杆端部结构。对于这一应用，该球的材料应为TPU PES 55-60D这类体系。具体制品有不同尺寸和形状的球型连接器。

所有的球型连接器都带有永久润滑装置，无需维修。为了获得最佳性能，球必须能自由

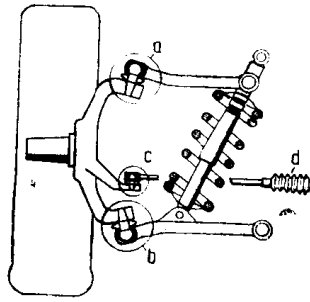


图 8-34 汽车前轴部分示意图

a, b—车轮球型连接器支架；
c—转向横拉杆连接器；
d—热塑性聚氨酯弹性体润滑脂防护罩

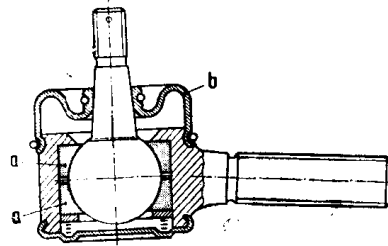


图 8-35 使用TPU轴承的球型连接器 (a)
和TPU润滑脂防护罩 (b)

运动而无磨损或摩擦。这对于在车辆的整个估计寿命期内满足无维修的性能要求是必不可少的。这也包括良好的弹性复原性能。在与润滑脂相接触时，为了避免出现高的转矩，只允许有很小的溶胀。这种部件必须能在宽的弧度范围内即能拉伸也能压缩，并且必须在高温和低温范围内都起作用，因为它们是重要的安全部件。

这些要求规定聚氨酯弹性体必须有出色的性能。聚氨酯弹性体负责吸收振动和震动，并负责转向的安全。

无维修连接器的一个重要部件是润滑脂防护罩。它们起着保护连接器免受污物侵入并同时保护润滑脂罐的作用。聚氨酯弹性体的耐磨性能和耐裂口增长性能比橡胶高几倍，使其还适合于其他一些应用。比如，各种不同的润滑脂防护罩等，专门用于这种应用的材料是 TPU PES 80~85A。由于这种弹性体具有优良的耐磨性能和耐裂口增长性能，从而具有耐石块冲击性能，它们可用于齿条齿轮转向装置的波纹管 and 减震器。

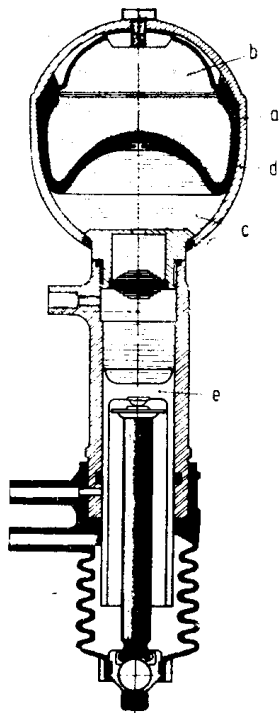


图 8-36 液压气动减震元件
a—TPU隔膜；b—气体；c—液压油；
d—钢制压力容器；e—活塞

8.4.1.2 液压气动悬挂装置

轿车的液压气动悬挂装置，可使用聚氨酯弹性体制作的隔膜。图8-36示出这种悬挂系统的基本元件。钢制压力容器中的隔膜在 $70 \times 10^5 \text{ Pa}$ 加压氮气与液压油之间起着柔性防渗层的作用。

车轮通过枢轴连杆输出的压力，压缩气缸中的气体，从而产生减震和弹簧效果。图8-37示出这种减震元件和车轮排列的基本原理。还有一个减震元件，与4个车轮中每个车轮上的

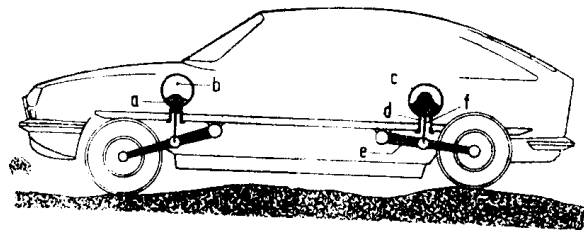


图 8-37 液压气动减震元件在汽车中的排布
a—液体；b—气体；c—球型弹簧；d—液压缸；
e—枢轴连杆；f—活塞

元件相类似，用高压软管将它们连接起来，用作压力调节器和压力贮罐。这种隔膜材料，可使用TPU PES 85A，也可使用聚氨酯橡胶。

这一实例表明，在 $-40\sim+100^{\circ}\text{C}$ 以上的温度范围内，聚氨酯材料具有优良的耐油性能和高的挠曲性。这里所利用的特性性能是聚氨酯弹性体的低透气性。

8.4.1.3 微孔聚氨酯弹性体制作的辅助弹簧

以聚酯和萘二异氰酸酯为基的微孔聚氨酯弹性体，由于具有优良的减振性能，可用于各种各样的车辆结构中，包括重型车辆。这种材料通常用作片状弹簧、螺旋弹簧和扭杆弹簧相联用的缓冲器或隔离垫，以提高这种结构的承重性能和减振性能。在某些特殊情况下，也有只使用微孔聚氨酯弹性体作整个弹簧元件的机会^[87]。如同在图8-42的示意图中所见，聚氨酯弹性体的应力应变曲线斜率小，即使在高压压缩下，也可将这种材料用于现代乘用车中，尤其在空间和重量方面都是很重要的今天更是如此。图8-38还示出聚氨酯弹性体与典型的钢弹簧联用的性能。这种复合材料的结构示于图8-39。在这种结构中，密度为 $500\text{kg}/\text{m}^3$ 的85mm长聚氨酯弹性体弹簧在车辆弹簧系统的完全挠曲过程中被压缩到25mm，这就意味着聚氨酯弹性体缓冲器的压缩量超过70%。由于有这样高的压缩程度，微孔聚氨酯弹性体优于实心的弹性体。

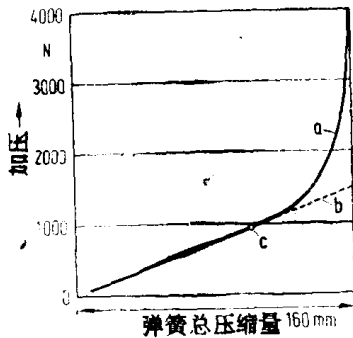


图 8-38 轿车支杆的弹簧特性

a—带有聚氨酯垫层的钢螺旋弹簧的曲线；
b—钢螺旋弹簧的曲线；c—聚氨酯垫起作用点

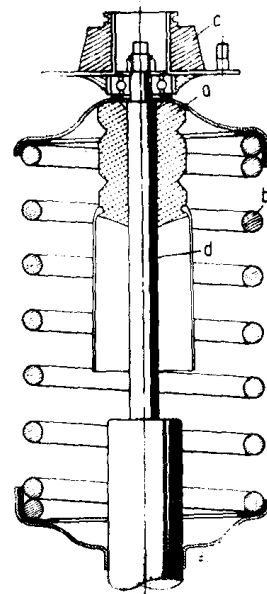


图 8-39 汽车Mcpherson支杆

a—微孔聚氨酯垫层；b—螺旋弹簧；
c—橡胶衬套；d—活塞杆

8.4.1.4 汽车外部构件

在第七章中，对汽车外部构件用的PU-RIM体系做了说明。在美国，还将TPU用于汽车前端和后端的小型功能部件（见7.3.4.1）。在欧洲，这种部件一般用刚性热塑性塑料制造。更高韧性和更高热稳定性这样一种趋势只能用玻璃纤维填充的TPU才能满足。研究证明，填充20%玻璃纤维的TPU可以满足这些要求且价格便宜，每个部件重量最高可达9kg。这种材料的废料以及流道积料、废品等也可以重新使用。

聚氨酯弹性体在重型车辆中的其他应用有：油箱排气管、螺旋弹簧的保护套、稳定器元件的衬套、片状弹簧的衬套、导套、车门轴承、阻尼元件和车门拉手。

8.4.1.5 聚氨酯铸塑轮胎

聚氨酯铸塑轮胎的想法可以追溯到本世纪五十年代^[88~91]。

这一开发项目的原动力来源于用液体原材料加工的技术上的优点和聚氨酯弹性体的高耐磨性能。

在七十年代的出版物中可以找到关于所谓非道路轮胎^[92~95]以及私人轿车轮胎^[96]的参考文献。

这些开发的另一个动力来自RIM工艺的进展，更多的可供选择的原材料，以及与早期的应用相比，原材料价格比橡胶低。

所用材料的主要类型是高性能的聚酯多元醇或C₄醚和价格有竞争力的聚丙二醇。这种二醇是TDI预聚体的原材料，而这种预聚体则与作为扩链剂的液态或低熔点芳族二胺一起使用（见3.4.3.2）。与以前所用的高熔点芳族胺相比，这种低熔点或液态扩链剂用高压设备加工要容易得多（这是向自动化生产迈进的重要步骤）。

聚氨酯铸塑轮胎的加工可以分为两种方法：离心铸塑法和开放式铸塑法^[97~103]。

离心旋转式铸塑工艺可以生产反应性非常高的体系，并且即使在有增强材料的情况下，也可以生产出无气泡的轮胎^[104]。对于用开放式铸塑法的加工，则可使用具有较长铸塑时间或长的凝固时间的铸塑型聚氨酯体系。

用现在的工艺可以用聚氨酯大批量地生产私人轿车轮胎。聚氨酯铸塑轮胎的高耐磨和耐撕裂性能只有在慢速旋转的应用如建筑设备、非道路车辆、拖拉机等应用中才能得以充分发挥作用。此外，对非道路应用的一个重要作用是聚氨酯轮胎在泥泞中具有极好的牵引性能。泥土粘附聚氨酯不象粘附橡胶那样厉害。

由于铸塑加工成本比较低，大型聚氨酯轮胎优于橡胶轮胎。投放到市场上的第一批铸塑轮胎主要用于农业和建筑装备上。

8.4.2 一般工程应用

聚氨酯弹性体的一些最早的应用是1950年在机器制造业中实现的。在这方面所用的最老最著名的铸塑产品是五十年代初期生产部件所用的Vulkollan (CPU PES hc NDI)。一旦意识到聚氨酯弹性体不仅可以用作橡胶的代用品，而且还发现可以用于制造业领域，从而产生出一个全新的市场。聚氨酯在机器设备工业中的应用迅速增多，数量占据一般机器设备领域的3/4以上。在这方面，热硫化铸塑体系所占据的比例最大。使用这种聚氨酯弹性体，可以较低的成本生产出从最小的，中等的，到最大的一系列部件。

8.4.2.1 导轮与导轮覆层

输送带和导轮系统代表着高质量铸塑型聚氨酯弹性体用量最大的一个应用领域。聚氨酯弹性体具有高的耐撕裂和耐裂口增长性能，在恶劣的条件下，即在金属加工工厂中，也能提供长的概率寿命。聚氨酯弹性体的弹性模量为同样硬度橡胶的两倍以上，因此抗压扁系数较低，并且（在规定的结构尺寸下）负荷能力较高，或者（在规定的负荷能力下）结构参数较小。允许负荷能力取决于聚氨酯弹性体的硬度和弹性模量，并且随硬度的提高而增大；同样，减振性能则降低。

承重最大的输送系统是由以萘二异氰酸酯（NDI）为基的CPU PES hc类聚氨酯弹性体制作的滚轴所组成。图8-40示出这种滚轴的承重能力与硬度和单位覆层表面宽度的滚轴直径之间的关系。与其他聚氨酯弹性体相比，这种CPU类型的弹性体即使在高温下也能具有低的压缩永久变形。

这种输送带系统在满负荷和永久性使用时的速度不得超过8km/h，否则就会在输送带导轮覆层的剖面上产生高温。如果需要更高的输送速度，那么导轮覆层上的负荷量就应小于最佳设计能力。例如，速度为16km/h时，覆层的最大负荷只应为其设计能力的80%。铸塑型

弹性体在输送系统中的应用有三种类型（见图8-41）：

①带有金属型芯的导轮 在这种应用中，将铸塑型聚氨酯弹性体硫化到金属型芯的外面。而金属型芯的两端一般安装有滚珠轴承。

②带有锥形芯盘的实胎 这种实胎套在两瓣式胎环的外面。为了保持实胎径向间的支撑力，一般是将一金属嵌入物模塑在其适当的位置上。

③带有圆柱形芯盘的实胎 在这一应用中，将外实胎模塑并紧固在圆筒形钢环上。然后将外实胎压紧在输送带轮的外面。

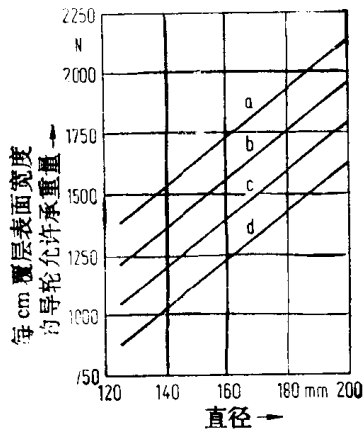


图 8-40 外覆CPU PES hc NDI的导轮的承重能力（覆层厚度为20mm）

肖氏D硬度	弹性模量
a = 62	400
b = 56	300
c = 50	200
d = 40	100

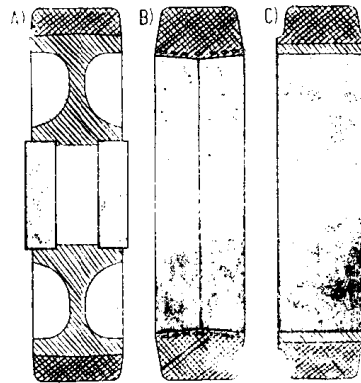


图 8-41 导轮与实胎的类型

- A—带有金属型芯的导轮；
- B—带有锥形芯盘的实胎；
- C—带有圆柱形芯盘的实胎

这些应用的一些实例有：用于低负荷装载机的各种类型的高承重导轮系统、一次铸塑叉式升降机、升降机用的导轮、工厂输送带用的导轮和支撑轮、建筑工业用的导轮、升降梯导轮和绳索导轮。对于承载轻量到中等负重的系统，也可使用TPU制作的导轮。在这里，人们还可以看到TPU与金属型芯的组合件。但是，在绝大多数情况下，使用的是TPU与聚酰胺型芯的组合件。与将TPU注射或铸塑到金属型芯上的情形不同，为了达到与聚酰胺型芯的良好粘接，这里还需要某种机械固定系统。制造这种导轮的方法是，将聚酰胺注射到已经进行表面处理的直径不足的TPU实胎的里面。

8.4.2.2 轧辊

用聚氨酯弹性体制作的轧辊用于要求高压承重能力和/或高耐磨性能的钢铁工业和造纸工业。这些性能在钢铁工业的冷轧机上以及后面那些钢带加工和精轧系统的实例中得到充分的利用。轧辊的实例有：精研机辊、输送辊、加压轧辊、油淬火辊、轧制转向器辊和挂料辊、聚氨酯弹性体轧辊的使用寿命往往为橡胶轧辊的许多倍，并且减少停机时间和加工费用。这种较长的使用寿命归因于这种弹性体的优越的耐切割和耐撕裂性能，从而降低辊子表面的破碎程度，而表面破碎则会相应地减少其使用寿命。

对于这些应用，使用的是肖氏硬度范围为80~90A的以聚酯和聚醚为基的热硫化聚氨酯体系。以聚酯/NDI体系为基的聚氨酯弹性体具有非常高的承压能力，可以制造出50kg以内的较小和中等规格的辊子。由于技术方面的限制（即铸塑时间），规格较大的部件则必须用

胺交联的TDI体系。

在造纸工业中，轧辊始终暴露于非常潮湿和高温的条件下。在这种情况下，人们通常使用以聚醚为基的聚氨酯弹性体覆层^[105]。

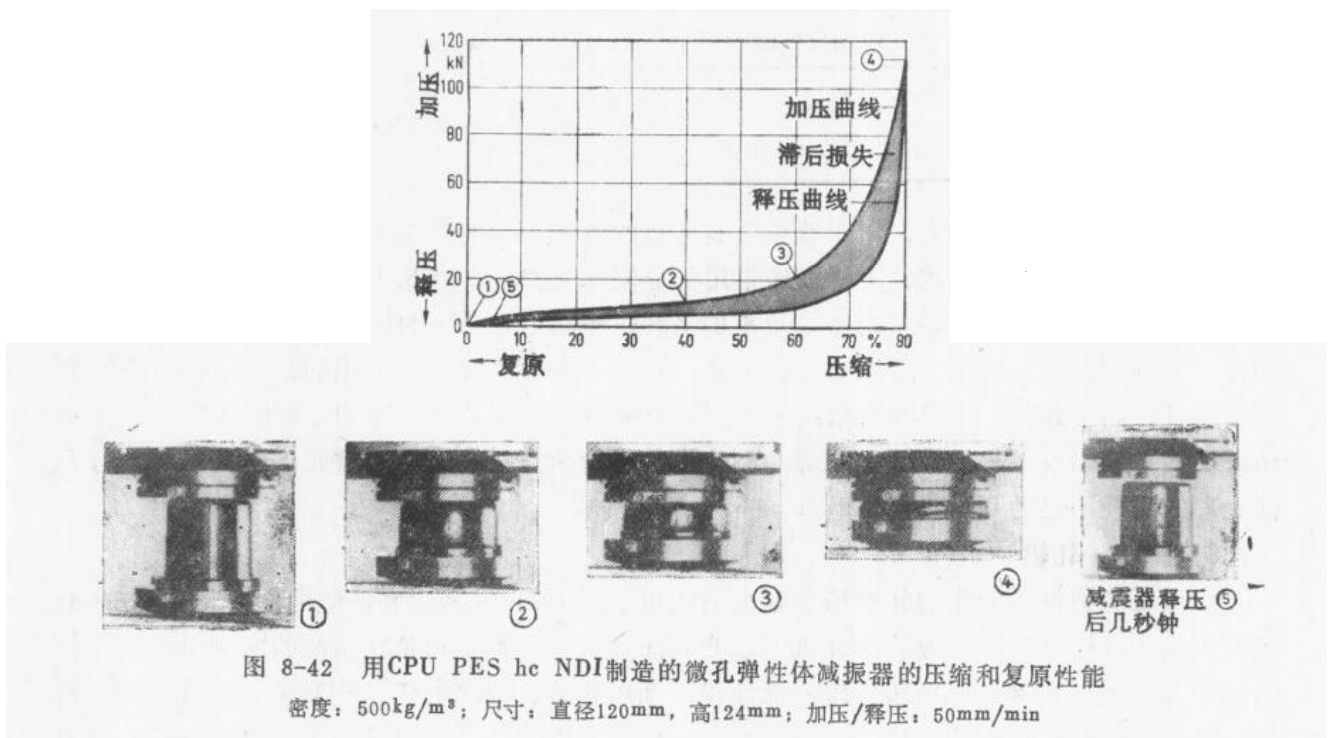
用CPU PET hc制造的造纸机湿压轧辊，首先用聚氨酯弹性体铸塑，然后再用机 方法压花，以便制造出所需要的表面。这种轧辊可用于造纸厂的湿压机，其使用寿命为同类橡胶轧辊的3~4倍，直到表面需重新研磨为止。

用聚氨酯弹性体作覆层的轧辊的另外一些实例有：输送系统的输送支撑元件和连接辊、科学仪器上的辊子、纺织机上的辊子、粉碎机上的捡拾辊，以及木材、玻璃和包装工业所用的传动轴承滚柱。

8.4.2.3 阻尼元件

以萘二异氰酸酯 (NDI)/聚酯为基的微孔聚氨酯弹性体因具有阻尼作用而有特殊的用途。这种材料因其在 $350\sim 650\text{kg/m}^3$ 密度下具有优良的机械性能和高的动态承重性能而称著。这是由其特殊的海绵特性而获得的 (见8.1.1.3)。这种材料能够承受大的压缩而在横向上只有轻微的伸长。

图8-42用图解的方法示出了这种关系。从图中可以很容易看出在动态以及静态变形条件下的复原性能，只有很小的永久压缩变形值。微孔聚氨酯弹性体可应用于吊车、升降机、机器和车辆的减振和弹簧元件。恰当地选择几何形状和密度，就可以获得最佳的减振和回弹关系。



用CPU PES hc NDI微孔聚氨酯弹性体制造的吊车减振器。软弹簧的动作可以代替回弹时间长的减振垫。为了保护这种减振元件的外表面，可用耐撕裂的聚氨酯弹性体喷涂该元件。汽车防护板也需要这种减振和阻尼作用。它是用密实的聚氨酯弹性体防护层包覆的微孔聚氨酯弹性体制造的，也可在航运业和近海钻井平台中用来减振和防止表面磨损。

微孔的以及密实的聚氨酯弹性体部件，既有主动式又有从动式减振作用，在汽车和建筑

机械设备中获得了应用。图8-43示出这种弹性体阻尼性能的实例。这里示出的是锤柄上的减振情况。聚氨酯锤柄不仅降低振动频率，还降低振动幅度。这种减振元件还可用于纺织机械上。此外，它们还有效地起着降低噪音的作用。

8.4.2.4 传动元件

弹性联轴节同时也是传动元件和减振元件。依据应用和部件的规格，可使用肖氏硬度范围为70A~60D的CPU PES和PET hc或TPU PES类型的聚氨酯体系。弹性联轴节的作用是从传动源无振动地传导动力。为了避免损坏，必须对轴的无意轴向运动以及角位移和径向位移进行补偿。聚氨酯弹性体具有高的弹性模量，可以使用非增强的联轴节和以较小的部件传输大的能量。其优良的阻尼性能可以用来降低振动以及限制振幅。联轴节的实例有销式联轴节、齿形联轴节、爪形联轴节和法兰盘式联轴节。

传动元件的另一个实例是齿形传动带。齿形传动带是在高动力情况下用来以同步和无滑动的方式传输动力的。传动带在纵向上往往用钢丝或合成纤维线增强。齿形传动带可以用肖氏硬度范围为80~92A的CPU PES hc和TPU PES聚氨酯弹性体以几种方法制得。如果传动带是用铸塑方法制作的话，生产直径大致限制在600mm左右。传动带还可用TPU以挤出方法生产^[107,108]。将挤出的传动带剪切成段，再将端部热熔接在一起，就可以生产任意长度和直径的传动带。

与橡胶相比，聚氨酯弹性体由于弹性模量较高，特别适合于这类应用。因为齿形表面的允许负荷较高，因此对于特定的应用，传动带的宽度可以小些。这种应用的实例有：纺织机械、留声机、家用器具、建筑设备、泵和机动车辆制造所用的传动带。

用聚氨酯弹性体制作的传动元件的实例还有平型传动带、非增强圆型传动带和传动轮如齿轮和滑轮。在所有这些情况下，聚氨酯弹性体具有耐磨性能，能减振传输动力，再加上能保护接触面，因此非常适合于这些应用。

8.4.2.5 耐磨元件

高磨损环境中的大多数部件，由于磨损大，对其概率寿命都有一个可计算的限制。

在用许多聚氨酯弹性体部件制作的筛分机中，方形孔眼的筛用于分离干的和潮湿的材料，以便对颗粒材料如砾石、泥土、煤和焦炭进行分级。具有网状表面的筛分机用于分级、洗选和分离。聚氨酯的高耐磨性能可使使用寿命达几个月和几年；而在同类应用中，橡胶和钢制部件的概率寿命则为几天或几周。通常，筛是由在材料的流动方向上侧壁为锥形的孔眼所构成。由于聚氨酯的弹性性质，筛孔壁可以稍微扩张和收缩，从而产生自洁作用并减少颗粒材料卡在筛孔中的可能性^[106]。同样，依据于应用和所要生产的部件的规格，可使用CPU PES hc、CPU PET hc或TPU PES制作的肖氏硬度范围为85~95A的材料。各种通风网屏就是用热塑性和铸塑型聚氨酯弹性体制作的。这些弹性体可以用来生产一条完整的阶形和平形的格栅线。为了净化和稠化悬浮液和净化磨粉浆，可使用水力旋流器。在这种水力旋流器中，由于磨蚀物质速度高，磨蚀环境十分苛刻。在这种应用中，聚氨酯弹性体不但会延长部件的使用寿命，而且由于其磨损如此之少，还会使被净化的材料的纯度大大提高。这种弹性

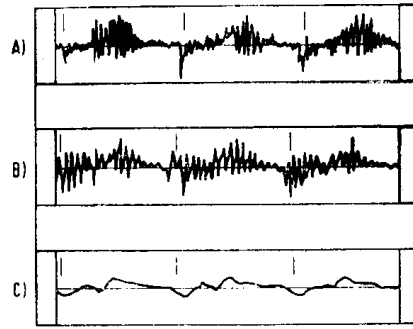


图 8-43 工作锤柄的振动波
A—钢锤柄；B—带有橡胶涂层的钢锤柄；
C—用CPU PES hc 93A聚氨酯弹性体制作的锤柄

体的高刚性为非增强自撑式结构和自密封法兰连接创造了条件。通常使用的是 CPU PES hc 和 PET he 材料,而对于小尺寸部件,即使 TPU 也可以使用。

有时,有必要借助于集料来运送高磨蚀性粉浆如砂和水、泥土和水、煤和水等。在这种情况下,即使高强度的钢也会迅速磨损。用聚氨酯弹性涂覆泵壳和管线可以大大地提高使用寿命。用聚氨酯覆层材料保护这些部件,可以用铸塑、喷涂或用锚定预先模塑的聚氨酯部件等方法来进行。在任何情况下,泵的叶轮也都可以用聚氨酯弹性体制作。

需加保护免遭磨损的表面积非常大的部件,如采石场和煤矿用的振动筛和容器,一般都用聚氨酯弹性体进行喷涂。在条件苛刻的部位如高冲击表面和高磨损部位上,可安装预先模塑的聚氨酯部件。

在金属工业中,有许多容器是用聚氨酯弹性体以铸塑或喷涂的方法涂覆的。在这种情况下,在诸如粉碎机和螺杆切削机这类应用中,使用聚氨酯弹性体不仅使用寿命得以延长,而且聚氨酯的吸声性能也起着重要的作用。

用聚氨酯弹性体制作的耐磨部件的实例还有:泵用隔膜、飞轮、引导螺杆和定子、偏心螺杆泵和推土机的刮挡。

8.4.2.6 垫片

聚氨酯弹性体广泛用于液压和气压装置的垫片^[108]。在这种应用中所用的材料是肖氏硬度范围为 85A~60D 的 TPU PES 和 CPU PES hc 这类体系。使用这种材料的决定性因素是其耐磨性能、刚性和耐油/脂性能。高的刚性可以使聚氨酯垫片在使用时不必外加衬垫。高弹性模量所产生的挤压强度可使其在 $400 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下的压力下使用时不必在 0.4mm 以下的挤压沟槽内安装间隙环。尤其是聚酯类聚氨酯弹性体,在大多数常用液压油以及低温油中的低溶胀使其应用不受所用油的类型的限制。在聚氨酯弹性体与金属之间没有接触腐蚀,因此,即使在停机很长一段时间之后重新开动机组也不会使垫片失效。聚氨酯弹性体的另一个优点是对气体具有轻微的尤其是不变的渗透性。此外,对于含有活动部件的应用,它的高耐磨性能也是优良的。聚氨酯弹性体在垫圈、垫片和 O 型圈方面的应用数量仅受限于想象。典型聚氨酯垫片的一些实例有:连接环、V 型环和 O 型圈,以及盆槽、顶盖和圆盖密封件。这种垫片和垫圈可用于科学仪器、建筑设备、液压机、减振器、泵和各种形式的气压和液压缸上。

8.4.3 在建筑工业中的应用

铸塑型聚氨酯弹性体在建筑工业中的应用在 8.1 中曾做过说明。本节将说明在运动跑道、运动场和其他磨损地面等各种不同类型的建筑中比较新的那些应用。

8.4.3.1 运动场和跑道地面

聚氨酯弹性体在建筑工业中的最大应用是运动场和跑道。

在制作这种跑道和场地表面的基础时,一般使用 CPU PET cc 体系,因为这种体系在各种气候地区都能长期地耐水解和耐腐蚀。应选用适合于在这种运动场地所要进行的具体活动所规定的机械性能和运动功能性能的建筑复合材料。这些技术要求在,例如, DIN18032 第一部分和 18035 第六部分都有规定。

用聚氨酯原材料建造的运动场和跑道表面的主要优点是:在许多不同条件下具有长的概率寿命、低的维修费用、良好的耐天候性能,并且可减少运动员受伤的可能性。聚氨酯弹性体可用于各种不同基底结构的室内外运动场地,从全聚氨酯基底到 12~15mm 厚的聚氨酯基底均可。

全聚氨酯覆层 全聚氨酯结构不仅提供良好的耐天候性能，而且还提供具体与运动有关的性能如低的能量损耗、最佳滑动性能和高的耐钉鞋磨损性能。跑道可用聚氨酯原材料和大约20%颗粒状橡胶，用连续铸塑机直接铸塑到运动场的裸露表面上的方法来制造。为了提高运动场表面的摩擦力，可在其硫化之前向其表面涂覆颗粒状聚氨酯或某种低模量橡胶层。全聚氨酯跑道主要用于轻型高性能的体育运动项目。在世界上，几乎所有的竞赛性体育场，不管是全国性的还是世界性的，至少有一些跑道表面是带有聚氨酯弹性体覆层的。

颗粒状橡胶跑道 聚氨酯弹性体还可用作颗粒状橡胶的粘接剂（见12.2.1）。这种表面比全聚氨酯跑道较为柔软，通常渗水，并且不能用于穿钉鞋的运动。但是，它们可用于诸如球场和儿童运动场这类场地。有两种方法可用于制作颗粒状橡胶表面：

一是把用聚氨酯粘接剂润湿的颗粒状橡胶铸塑到建筑场地上，使其分布均匀，再压实。这种材料通过粘接剂与空气中的水分相反应而硫化。

二是，预先制成单个结构的胶片即覆面，将其放置在跑道表面上，再逐个粘接。

用上述任一建造方法时，橡胶表面通常都用聚氨酯涂料处理。此外，向橡胶表面涂一薄层带有聚氨酯粘接剂的颗粒状橡胶层，可以提高跑道的耐天候性能。

多层结构的跑道 另一种结构是多层结构。这种结构是使用一层聚氨酯粘接的颗粒状橡胶层作为底层和至少3mm厚的全聚氨酯表面层。这种双层结构兼具全聚氨酯表面的性能和聚氨酯粘接颗粒状橡胶结构的高回弹性的优点。由于这种多层结构耐钉鞋的摩擦，因此它可以用于赛跑和其他各种跑道运动项目。

这类跑道的基础（见图8-44）必须恰当制备才能用于施工。这种结构在天候变化对基础材料具有很大影响的地区尤为重要。图8-45示出了这种结构。

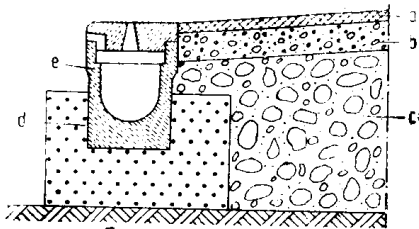


图 8-44 跑道的剖面图

a—聚氨酯覆层；b—沥青基础层；c—防冻层；
d—混凝土地基；e—排水沟

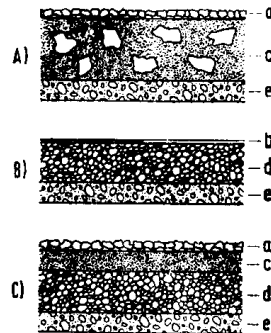


图 8-45 体育运动场表面覆层的类型

A—全聚氨酯覆层；B—颗粒状橡胶覆层；C—多层结构覆层
a—碎石；b—表面涂层；c—聚氨酯层；
d—聚氨酯粘接的颗粒状橡胶；e—沥青基础层

8.4.3.2 地下管道密封件

聚氨酯弹性体在地下工程中的另一个应用是用于陶制管道的聚氨酯弹性体密封件。对于标称直径为200~1000mm的排水管，联接器是直接铸塑到地下管的端部的。首先使用底涂层，这样可以在聚氨酯弹性体与地下管之间获得优良的粘着性能。这种应用的典型衬垫体系是肖氏硬度范围为65~70A的CPU PET cc。聚氨酯弹性体具有良好的耐各种家庭和工业废水的性能以及耐各种细菌和霉菌的性能，是排水行业中特别好的衬垫材料。通过适当调节填料与聚氨酯材料的比例，可使工作中的变形密封材料的松弛降低到最低程度。用这种材料制成的压缩环能保证管与管之间具有良好的密封。为了实现这种联接，管子套环一般安装有聚氨酯硬泡沫或聚酯材料。这种类型的软/硬压缩式衬垫叫做套筒接合，见图8-46。这种类型

衬垫材料的尺寸、化学和工艺要求在DIN1230第一和第二部分中做了规定。

根据过去10~15年所收集的数据推断,地下管道中用的这种压缩式密封件的概率寿命预

计为几十年。由于聚氨酯材料具有持久的弹性性能和低的蠕变性能,即使在地层移动使其接合偏离原来的位置,其密封也能保持很长时间。这就使得这种结构的修理和保养要求最小,从而大大节省费用。

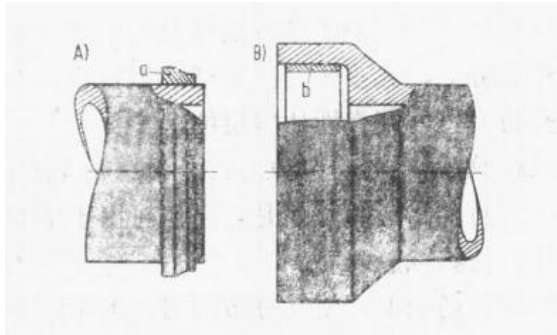


图 8-46 管道联接

A—管端; B—管子套环; a—聚氨酯弹性体压缩密封材料;
b—刚性压缩密封环

8.4.3.3 模板

生产浮雕花纹混凝土构件用的模板一般使用以CPU PET cc为基的聚氨酯弹性体体系。这种材料可以填加高达30%的无机填料。使用浇注体系,可以制造多种多样图形的表面,尺寸可达许多平方米。墙壁罩面模板的底衬一般使用机织物,以提高其尺寸稳定性。机织物一

般是在聚氨酯铸塑材料仍处于液体状态时放置在其上的。大约50肖氏A硬度的材料的弹性和拉伸性能,可以使模板很容易地从构件表面很深的花纹中剥离下来。聚氨酯模板可以贴放在单个组合式;混凝土块上,也可以直接贴放在完整的混凝土墙壁上。用人工方法制造时,模板可以在混凝土上贴放使用100次。

8.4.4 在电气方面的应用

聚氨酯弹性体还用于电气工业,既可用于电气装备,也可用于电线电缆涂层。对于这些应用,最常用的是热塑性聚氨酯。对于高压电线,TPU的导电性和绝缘性是不成问题的。在电缆外覆层中使用TPU,是因为它作为许多移动式导线路的外保护覆层具有其特有的性能。一个大的应用领域是用于陆地和海上地震探测电缆。这种电缆暴露于各种各样气候地区的最恶劣的条件之下。用TPU代替PVC或橡胶作这种探测电缆的外覆层,可以使这种昂贵电缆的使用寿命提高许多倍。图8-47示出用于海底地震研究的这种电缆的一个实例。这里示出了用TPU作外套层的电缆连接的脉冲发送器和接收器。将信号接收器(水中地震检波器或地声探测器)连接到主电缆上需要许多相应的电缆连接。这种电缆连接器一般也用TPU或CPU包覆,可将其注模或直接铸塑到电缆端部。

使用TPU作为电线和电缆保护覆层的优点主要集中在耐磨和耐切割性能上。但是,低温挠曲性、不用增塑剂、耐紫外线和耐臭氧性能,以及抗耐所涂覆的防水密封剂的能力,对于这种应用也是重要的。

由于在世界范围内用聚氨酯弹性体包覆电缆的成功,TPU涂料还在其他方面获得应用。

一个实例是用于近海石油钻井架,在这里常用TPU外套来包覆电缆和导线,以承受极其恶劣

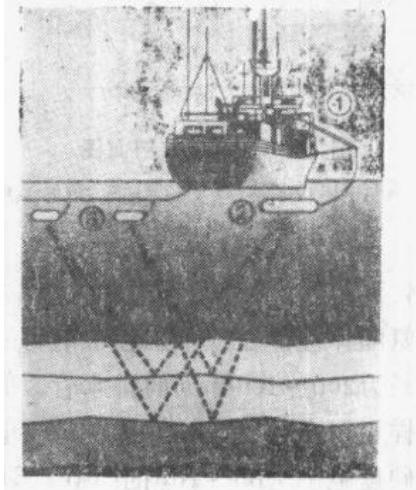


图 8-47 海底地震探测

1—研究船; 2—脉冲发送器; 3—脉冲波;
4—反射信号; 5—接受器

的工作条件。TPU外覆层也用于常用的移动式导线，这种耐切割和耐撕裂的导线的生产是很重要的。这种连接导线的实例有工业环境和花园中的许多手提式装置如草场割草机和树篱修剪机。

一般说来，对于包覆室外电缆和电线所用的肖氏硬度范围为85~90A的TPU材料来说，具有优良的耐微生物和霉菌侵蚀性能是很重要的。

与PVC相比，TPU材料即使在较高的温度下也具有高的弹性和良好的复原性，使得TPU特别适用于作螺旋式电线的外覆层。这种螺旋式电线通常用于汽车工业、设备制造业，以及通讯技术方面。

电气装置、家用器具和工业设备都使用聚氨酯弹性体，因为其减振性能可以减轻振动和噪音。此外，也可生产无维修构件。典型的实例有家用器具的齿轮、办公用机器的齿轮，以及照相设备用的传动带和办公用机器的其他各种功能部件。

由于不用增塑剂，TPU可以与其他塑料（如聚碳酸酯）直接接触。这就有可能制作新型的外壳结构，例如电动剃刀的外壳。

8.4.5 制鞋工业中的应用

聚氨酯弹性体，由于具有耐磨性能、弯曲强度和即使在低温下也具有挠曲性，已在制鞋工业中使用多年。聚氨酯弹性体的最大应用领域大概是既有基底又有单元底的运动鞋。关于流行式鞋所用的聚氨酯的情况，见7.3.4.2。

8.4.5.1 鞋面

首先，在滑雪靴方面，皮革已为聚氨酯双层人造革所取代，因为聚氨酯具有良好的耐磨性能和较低的吸水性。从本世纪六十年代末以来，耐扭曲的滑雪鞋一直用CPU PET50/50D的铸塑型体系和TPU PES 55D这两种材料生产。由于所生产部件数量的不断增加，也由于对表面结构、颜色和式样的需求，现在在这方面只使用TPU。

TPU的唯一最大应用领域是滑雪靴。所使用的TPU是肖氏硬度范围为50~70D和相应的最大挠曲应力限度为5~20MPa的品级。在这一应用领域中，最重要的性能之一是耐低温冲击性能。鞋面必须在-20℃以下的温度下吸收冲击而不损坏。在最大挠曲应力值高于10MPa的情况下，耐冲击性能可以用改性的TPU PES类或TPU PET类材料获得。耐磨性能以及耐撕裂性能和耐裂口增长性能（这里系指纵向撕裂强度）对于这一应用来说是重要的性能。滑雪靴的与运动功能有关的性能不完全是个材料质量的问题，也是个整体设计的问题。它是鞋帮、鞋舌、鞋尖（鞋舌和鞋尖一般也用TPU制作）和鞋里整个作用的综合。

与滑雪靴同类的是冰球鞋。这种鞋也用TPU制作，以满足在剧烈竞争条件下穿着所产生的高磨损要求。与滑雪靴不同，在这一应用中所用的TPU肖氏硬度一般在55D以下。这一硬度符合耐低温冲击和耐擦伤的要求，比硬度较高的品级要好些。

这种类型的聚氨酯弹性体鞋面结构的另一个实例是爬山鞋鞋面。

8.4.5.2 运动鞋底

聚氨酯弹性体鞋底主要用TPU制作。其最大应用领域是足球鞋。这种鞋底用肖氏硬度为85~92A的TPU PES材料以直接注塑鞋钉的方法制作。带有可更换的拧入式鞋钉的鞋底用肖氏硬度60D的TPU PES制作。为了能使拧入式鞋钉固定到底板，需要这种较高的硬度。本身带有注塑螺纹销的拧入式鞋钉可用肖氏硬度为60~70D的TPU PES材料制作。

越野滑雪靴的鞋底必须能在低温下也能保持良好的挠曲性，因为它们在粘接部位上要承

受高的弯曲。在这种应用中使用的是肖氏硬度为55D的TPU PET类材料。它们必须兼顾因韧性而产生的高应力和挠曲。

充分利用聚氨酯弹性体良好耐磨性能的另一个应用是鞋跟。生产这种比较小但磨损较大的鞋跟，一般使用热塑性的或铸塑型的聚氨酯弹性体。

8.4.6 薄膜和软管

聚氨酯薄膜可用铸塑液体聚氨酯体系或用挤出热塑性材料来生产。

用液体聚氨酯体系时，可铸塑成块状物，然后用其剥离成薄膜；或者用离心方法直接制成薄膜。用这种方法，厚度限制在1~10mm。然后可将这种薄膜用作垫片、仿皮革、服装表面覆层和阻尼或应力消除用的基础材料。对于这种应用，与橡胶相比，其重要性能有耐磨性能、耐油脂与耐溶剂性能和高的模量，这就使得使用这种薄膜时不必用织物增强。用TPU制作的薄膜厚度范围大多在0.03~3mm之间。0.03~0.3mm厚度范围的薄膜通常用吹塑模塑法生产。再厚一些的薄膜则用平型口型挤出法生产。

在最近几年中，在材料和加工方法方面已经有了重大的改进。TPU吹塑薄膜由于具有高的机械性能、弹性和高伸长率而获得了重要的地位。即使极薄的薄膜也有了实际应用。在许多方面，所利用的是其良好的耐皱曲性能和低的水渗透性。这种薄膜的热塑性特性可使其用冷拉、压印、熔接等方法进行后处理。这些应用不再为非热塑性铸塑薄膜所有。

TPU薄膜的最终应用实例有：织物层合，运动服、便服和工作服的生产，包装用薄膜，医院垫褥用的保护覆层，聚氨酯软质泡沫密封材料，输送装置和输送带的覆层，垫片，和熔接物体。

8.4.6.1 软管

热塑性聚氨酯作为软管材料有一些优于软PVC或橡胶之处。在这一应用领域，聚醚型和聚酯型聚氨酯都可以使用。所选用的材料类型取决于所需的机械性能，以及耐化学和耐老化性能。

TPU软管的一个大的应用领域是使用厚度为0.25~0.35mm的薄壁TPU薄膜编织软管的内管。这些TPU外套层一般用聚氨酯粘合剂和聚酯网眼增强层粘接到软管上，所有这些都是用压力和温度粘接在一起的。用这种方法生产的制品实例有消防软管、灌溉软管、园艺软管和工业用软管。

能用薄壁TPU材料制作这种软管主要基于这样一种事实，即其机械性能比橡胶高（尤其是弹性模量）。这种结构可使软管重量轻，所需的贮存空间非常小。

在某些情况下，TPU软管可能比同类橡胶软管轻达50%。这种软管能承受 25×10^5 Pa以下的工作压力和 50×10^5 Pa以上的爆破压力。这种内管只能使用非常耐腐蚀的TPU，因为依据应用的类型，需要10年以上的概率寿命。

除了上述织物增强的耐压软管以外，螺旋状软管还可以用作耐压和吸引软管。这种软管的内壁可用高耐磨的TPU制作，而外套层则用软PVC制作。这种软管的应用实例见于抽吸和输送磨蚀性泥浆，抽排空气，干的磨蚀性固体材料和食品的输送。依据于用硬PVC或金属制作的螺旋状弹簧的类型，这种软管可以达到完全真空和 10×10^5 Pa以下的工作压力。

对于挠曲性和弯曲性极为重要的高压软管，也可以使用TPU。在TPU软管的外面可用承压元件如合成纤维或镀铜钢丝包覆。为了赋予软管更好的耐磨性能，外覆层也可以用TPU制作（见图8-48）。依据软管的直径（最大为25mm），工作压力为 $100 \sim 500 \times 10^5$ Pa，爆破压力

高达 $1500 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。对于不需要高挠曲性但必须具有高机械性能的液压软管，TPU只用于外套层。内管一般用PA11或PA12制作。

用TPU制作的非增强软管可用于气压传动装置以及气压传动的小型工具和加工设备。这种软管的工作压力取决于所选用的材料的硬度和模量，介于 $0 \sim 10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 之间。这种类型的TPU软管优于PVC或增强橡胶普通软管之处在于其较高的挠曲性、较低的重量和较小的弯曲半径。不含增塑剂还可使其与所有其他类型的工程材料相接触。



图 8-48 高压软管
a—内管, TPU PES 85; b—钢丝编织层;
c—外套层, TPU PES 85

参 考 文 献

1. Bayer Farben-Revue 11 (1965) 1.
2. Goyert, W., H. Hesper: *Kunststoffe* 68 (1978) 819.
3. Blackwell, J., K. H. Gardner: *Polymer* 20 (1979) 13.
4. German Patent 1803 635 (1968) Meckel, W., E. Müller.
5. Baron, R. C., et al.: *J. Polym. Sci.* 20 (1976) 285.
6. US Patent 3920 617 (1973) Hyrosawa, N. F., et al.
7. DuPont de Nemours: *Chemical Bulletin* No. 53; Caytur 7.
8. US Patent 2433 396 (1973) Du Pont de Nemours.
9. Katz, H. S., J. V. Milewski: *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*. Van Nostrand Reinhold Company (1978).
10. Boeing, H. V.: *Kunststoffe* 71 (1981) 41.
11. French Patent 1450 919 (1964) S. H. Metzger.
12. US Patent 3795 638 (1974) G. Groegler, W. Kallert.
13. Oberbach, K., W. Waldenrath: *Kunststoffe* 58 (1968) 519.
14. Delmonte, J.: *Insulation* (1964) 10, 23, *Insulation (Circuits)*, Feb. 1972, 30, *Insulation* (1977) 10, 37.
15. Rossi, G.: *Bulletin SEV* 4 (1973) 197.
16. Lottanti, G., K. Schiegg: *Kunstst. Plast.* 23 (1976) 2, 18.
17. Dunkel, W.: *ETZ-B* 28 (1976) 14, 444.
18. Denk, H.: *Kunststofftechnik* 12 (1973) 3, 73.
19. DIN Standard 16946, Sect. 2/4.76.
20. DIN Standard 16945/4.76.
21. Wilhelm Hedrich, *Vakuumanlagen*, Katzenfurt: Company Brochure. Neff, G. E.: *Techn. Akademie Esslingen, Lehrgang* 3752/23, 119, 1978.
22. Häger & Kässner GmbH, Hamm: Company Brochure. Rührwerk-Mischkopf, Hilger & Kern GmbH, Mannheim: Company Brochure. Gebr. Sulzer AG, Winterthur: Company Brochure, *Statische Mischer*.
23. Kubens, R., H.-D. Martin et al.: *Kontakt and Studium*, Vol. 6, Grafenau, Lexika-Verlag 1976.
24. Jellinek, K.: *Kunststoffe* 56 (1966) 458.
25. Zeymer, T.: *Techn. Akademie Esslingen, Lehrgang* 3752/23.119, 1978.
26. Glasurit GmbH, Hamburg: Company Brochure, Beck Information, Sept. 1972.
27. Gahiner, F. H., F. W. Nieske: *Insulation*, August 1968, 14, 39.
28. Leute, F. A.: *Insulation*, August 1969, 86.
29. Mc Sheehy, W. H.: *Insulation (Circuits)* Sept. 1976, 33.
30. Bolger, J. C., S. L. Morano: *Proc. IEEE* 1975, 75 CH 1014-O-EI-23.
31. Gruber, H.: 10th Fatipex Congress, 231, Weinheim/Bergstraße, Verlag Chemie GmbH, 1970.
32. Stender, A.: *Techn. Akademie Esslingen* (1971) *Lehrgang* 2304/4, 1971.
33. Goebell, J.: *ETZ-B* 30 (1978) 16, 628.
34. Mellon, J. J.: *Insulation* (1968) 6, 28.
35. Moeller, J.: *Techn. Akademie Esslingen, Lehrgang* 3313/40, 63, 1977.
36. Kubens, R., F. Ehrhard, H. Heine: *Kunststoffe* 69 (1979) 455.
37. Brand, U., H. Krauss: *BEAMA 1978 IEIC*, Brighton, 1978.
38. Damasis, A.: *Sealants*. New York -- Amsterdam -- London, Reinhold Publishing Co., 1967.
39. Lucke, H.: *Adhaesion* (1970) 258.
40. Gruber, H.: *Farbe Lack* (1974) 831.
41. Zabel, L.: *Werkstoffe Technik* (1978), Vol. 10.
42. Lucke, H.: *Adhäsion* 14 (1970) 364.

43. Wolf, A., R. Jonas: *Bauen Kunstst.* 23 (1980) Vol. 1, 6.
44. German Patent 2 152 606 (1971) Bayer AG.
45. German Patent 2 722 514 (1977) Bayer AG.
46. German Patent 1 719 121 (1967) Bayer AG.
47. German Patent 2 125 247 (1971) Schering AG.
48. German Patent 2 521 841 (1976) Schering AG.
49. US Patent 3 743 626 (1973) Roehm & Haas.
50. German Patent 2 446 438 (1974) Bayer AG.
51. German Patent 2 632 513 (1976) Bayer AG.
52. Saechtling, H., W. Zebrowski: *Kunststoff-Taschenbuch*, 18th Edition, Munich, Carl Hanser Verlag, 1971.
53. Oertel, H.: Bayer *Farben Revue* 11 (1965), *Chemiker-Z.* 98 (1974) 344.
54. Müller, E., O. Bayer, S. Petersen, H. F. Piepenbrink, F. Schmidt, E. Weinbrenner: *Angew. Chem.* 64 (1952) 523.
55. Hochtlen, A.: *Kunststoffe* 42 (1952) 303.
56. Weinbrenner, E.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 5 (1952) No. 4, 49.
57. U.S. Patent 2 871 218 (1959) B. F. Goodrich Co.
58. Goyert, W., H. Hesse: *Kunststoffe* 68 (1978) 819.
59. U.S. Patent 3 214 411 (1965) J. H. Saunders, K. A. Pigott.
60. U.S. Patent 3 233 025 (1966) B. F. Frye, K. A. Pigott, J. H. Saunders.
61. U.S. Patent 3 642 964 (1972) K. W. Rausch, T. R. McClellan.
62. German Patent 2 302 564 (1974) R. M. Erdmenger, M. Ullrich, M. Hederich, E. Meisert, B. Stelte, A. Eitel, R. Jakob.
63. European Patent Application 79 10 50 49.5 (1979) W. Goyert, W. Grimm, A. Awater, H. Wagner, B. Krüger.
64. European Patent Application 79 10 50 48.7 (1979) W. Goyert, A. Awater, W. Grimm, K. H. Ott, W. Oberkirch, H. Wagner.
65. Fährdrich, K., K. Boehlke: *Cellular and Non-Cellular Polyurethanes*, International Conference Strasbourg, p. 253. München, Wien, Carl Hanser Verlag, 1980.
66. Bayer AG: *Desmopan*, Technical Information, 1 and 2.
67. Neumann, W., P. Fischer: *Angew. Chem.* 74 (1962) 806.
68. Belgian Patent 610 969 (1961/1962), 612 040 (1961/1962) W. Neumann, et al.
69. **Bulletin of Elastogran Polyurethane Chemicals, Technical Information, Resistance of Elastollan Grades to Chemicals, PUG 0109-5-78.**
70. Adams, R., J. L. Anderson: *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5154.
71. Schollenberger, C. S., F. D. Steward: *Advances in Urethane Science and Technology*, Vol. 2, Frisch-Reegan, 1971.
72. Bayer AG: Unpublished results of Polyurethane Application Development/2-D.
73. Bonart, R.: *J. Macromol. Sci.* B2 (1968) 115.
74. Hesse, H., E. Meisert, U. Eisele, L. Morbitzer, W. Goyert: *Kolloid-Z. Z. Polym.* 250 (1972) 797.
75. Lehnen, J. P.: *Maschinenanlagen und Verfahrenstechnik der Gummi-Industrie*, Stuttgart, Berliner Union, 1968.
76. Kincaid, H. S., G. P. Sage, F. E. Critchfield: *Polycaprolactone Millabel Urethane Elastomers*, American Chemical Soc. Meeting, Division of Rubber Chemistry, Montreal, May 1967.
77. Wright, P., A. P. C. Cumming: *Solid Polyurethane Elastomers*, page 170. London McLaren, 1969.
78. Kallert, W.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 19 (1966) 363.
79. Bayer: *Mitt. Gummi-Ind.* 36 (1965) 30.
80. Bayer: *Mitt. Gummi-Ind.* 35 (1964) 5.
81. Grünwald, R., O. Walter: *Plastverarbeiter* 26 (1975) 527.
82. Silcher, P.: *The Budd Company News - Flex* 2000, 1979.
83. German Patent 2 707 230 (1977) Bayer AG.
84. Taprogge, R.: *Plastverarbeiter* 30 (1979) 311.
85. Bramer, P. von, W. F. Baxter, T. L. Douglas: *SPE National Technical Conference on Plastics in Transportation*, Detroit, 1979.
86. Recker, K.: *Kunstst. Plast.* 28 (1981) 18.
87. Aliche, G.: *Kunststoffe* 68 (1978) 8.
88. German Patent 829 260 (1950) Bayer AG.
89. German Patent 1 301 045 (1962) DuPont.
90. German Patent 1 505 030 (1965) Bayer AG.
91. German Patent 1 605 684 (1967) Bayer AG.
92. German Patent 2 516 941 (1975) Polyair.
93. German Patent 2 820 762 (1978) Lim-Holding.
94. German Patent 2 820 763 (1978) Lim-Holding.
95. German Patent 2 820 764 (1978) Lim-Holding.
96. KPZ (1978) No. 152, 13.

97. German Patent 1 479 104 (1964) Dunlop.
98. German Patent 1 604 488 (1966) Dunlop.
99. German Patent 2 658 374 (1976) Bayer AG.
100. German Patent 2 729 061 (1977) Bayer AG.
101. German Patent 2 129 757 (1971) Firestone.
102. German Patent 2 007 862 (1979) Firestone.
103. German Patent 2 651 033 (1976) Bayer AG.
104. *Morgan, J. E.*: Will Future Tires Be Cast Polyurethanes? *Z. Automotive Eng.* (1981) No. 4 55.
105. *Reinhardt, H.-G.*: *Kunststoffe* 67 (1977) 11.
106. *Wolff, K.*: *Aufbereitungstechnik* 17 (1976), Issue 7.
107. German Patent 2 013 345 (1975) Breco Kunststoffverarbeitung.
108. German Patent 2 123 902 (1977) Breco Kunststoffverarbeitung.
109. *Walther, H.-J.*: *Fluid* (1976) No. 10.
110. German Patent 64 524 (1939) I. G. Lichtenberg.
111. US Patent 2 333 639 (1940) DuPont.
112. British Patent 574 134 (1942), 580 524 (1941) ICI.
113. German Patent 932 633 (1943) Dynamit AG.

第九章 聚氨酯的成分和性能的测定

9.0 引言

塑料的化学成分和物理性能测定的研究方法在本手册的基础章节中做了详尽的论述。通过配方合成和加工条件,有可能产生许多热塑性材料、热固性材料、弹性体材料和热弹性泡沫与非泡沫聚氨酯材料等等。对这类材料的分析方法和工艺试验方法进行详细的讨论,是完全必要的。因此,本章将主要介绍依据于材料而选择的各种不同的评价方法,以及评价聚氨酯性能的意义。

与前面几章中所做的说明相对应,本章只讨论聚氨酯泡沫和聚氨酯弹性体的研究方法。对以聚氨酯为基的油漆、涂料、粘合剂和纤维感兴趣的读者,可参看第十章至第十二章的有关部分,和关于它们的应用技术的文献。

9.1 化学成分的测定

测定聚氨酯原料化学性能所用的分析方法已在第三章作了阐述,鉴定聚氨酯及其衍生物所必需的分析研究方法,在以后几节中进行讨论。

9.1.1 检测方法和解释程序

聚氨酯分析所用方法的化学和仪器的基本原理的详细说明不在本书的范围之内。因此,本文只说明最有用的方法。如果要详细地探讨这方面的问题,请参考技术文献〔1〕。

9.1.1.1 化学检测法

所用的异氰酸酯可用与裂解气的颜色反应进行鉴定。斑点反应可用于聚酯型聚氨酯的鉴定(见9.1.2和9.1.2.2)。

9.1.1.2 薄层色谱法

分析薄层色谱法越来越多地与先进的程序、适当的溶剂和喷雾试剂一起使用〔2,3〕。

9.1.1.3 气相色谱法

气液相色谱法是一种非常好的方法。为使用这一方法,需要一台由一个带有温度程序控制的气相色谱仪、二个检测器(导热性和火焰离子化)、几根填料柱和载气源(氮、氮、氢或空气)组成的标准仪器。对于热解气相色谱,还需要一个居里热解器〔4~8〕。

9.1.1.4 红外光谱法

可以使用所有市售的分光光度计,包括傅里叶衰变分光仪。能提供电子数据处理(累积光谱以改进信号——噪音比扣除光谱以鉴定微量组分等)的仪器具有特殊的优点。试样的制备采用三种已知的技术:可溶试样在溶剂(很少为溶液)蒸发后作为薄膜来测定。用不溶试样制成颗粒。如果这两种方法都不行,可用FMIR法(受抑反复内反射)或ATR法(衰减全反射)记录反射光谱〔9,10〕。

9.1.1.5 核磁共振波谱法

可以使用所有的市售的分光仪,最好是那些具有较高分辨度的仪器。这种方法只限于少数可溶聚氨酯。最近,已可以记录固体材料的光谱。经适当的预处理(水解或部分热解,见9.1.1.6)后,所有聚氨酯及其辅助成分肯定都会变成可溶的,并且可用于核磁共振波谱法。

9.1.1.6 水解法

为了快速定性研究,可将许多不溶聚氨酯通过短期加热到150~200℃进行溶解,再用红外光谱法或核磁共振波谱法进行分析。另一种对所含异氰酸酯组分的省时的定性鉴定法,是在700℃下使聚氨酯经完全裂解,再用气相色谱法分离裂解生成物。最好使用居里点裂解器,它能控制自身加热试样,并重现调定的裂解温度。这种方法是借助作为试样支架的铁磁电缆进行高频感应加热和温度调节的。电缆的温度通过铁磁性与顺磁性之间的迅速交变和通过加热与冷却过程快速变化而达到居里点来精确调节。裂解产物用载气直接从裂解器注进气相色谱柱。为了分离,可使用填充柱或毛细管柱。为此,在其他材料中,硅橡胶是最适合作固定相的材料。通常使用火焰离子检测器进行检测。还有一些分析方法,这些方法是把热解气相色谱仪与质谱仪联用,用以鉴定未知的成分^[12]。

为了借助光谱法研究被分离的组分,可使用酸或碱催化剂水解分解法。根据所选用的条件,或者只水解某些化合物,或者完全水解。例如,脲化合物可通过酯和氨基甲酸酯基团的分裂而得到。如果完全水解,异氰酸酯组分就将变成相应的胺,聚酯将变成醇和酸,脲将变成原料胺。另一方面,用同样的方法也能回收聚醚和扩链剂。在定量分析时,必须考虑到酸性介质中的乙二醇和碱性介质中的二胺是不能测定的^[15]。

分析多元醇,使用的是一种改进的Zeisel分解法^[16]。

为此目的,将20~30mg的试样置于1ml含有36.7%的HBr和8%的SnBr₂的冰醋酸内。将混合物用封闭管在150℃下加热2.5小时,然后用1ml水稀释,并用1ml CS₂萃取。

通过这一反应,聚醚分解成原料亚烷基氧化物的溴化物,聚酯分解成相应的酸和原料醇的溴化物。该溴化物进入CS₂相,便可分离,然后用气相色谱分析。所有其它稳定的分裂产物可省去这样的分析步骤。

9.1.2 官能团的鉴定

9.1.2.1 异氰酸酯

毋需分解的分析 在聚氨酯的红外光谱中,芳族异氰酸酯可通过其特有的平面外振动识别:(450cm⁻¹: 2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯; 500cm⁻¹: 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯; 778cm⁻¹: 1,5-萘二异氰酸酯)。其他一些特征谱带位于1600cm⁻¹(芳族C=C振动), 1520cm⁻¹(·NH-变形振动), 和3400cm⁻¹附近(NH价键振动)。当然,所有芳族异氰酸酯都是如此的。脂肪族异氰酸酯只有上述后两种酰胺键;在其它方面,它们并不显示出很明显的特征光谱。在核磁共振谱中^[17,18],芳族异氰酸酯的典型光谱带在7和8ppm之间(芳族质子),以及在4ppm(MDI-亚甲基质子);和在2~2.5ppm之间(TDI-甲基质子)。

热处理后的分析 为直接鉴定二异氰酸酯^[19],将少量研磨很细的试样置于微型试管中加热。把所产生的蒸气注入到丙酮中。加进一滴10%NaNO₂溶液后,便会产生一种依据于浓度的黄到红棕的颜色。

鉴定异氰酸酯的方法和胺相同(快速试验),把热解的蒸气注于干燥的,曾用1%的4-硝

基苯重氮氟硼酸盐 (为Hoechst公司的FastRed Salt GG不褪色红盐)的甲醇溶液浸泡过的滤纸上。从所显现的颜色可以鉴别出所用的二异氰酸酯。

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):	黄色
1,5-萘二异氰酸酯(NDI):	紫色
2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI):	红-棕色
4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯:	红-棕色
三羟甲基丙烷和TDI的加成产物:	红色
脂肪族二异氰酸酯:	无色

水解后的分析 水解后,几乎所有的异氰酸酯都可以作为胺进行鉴定^[13,14]。这些处理后的异氰酸酯可以用气相色谱法或核磁共振波谱法清晰地鉴别出来。用碱性甲醇水解后,首先将溶剂蒸发掉,残留物再用氯仿萃取。在得到的溶液(溶液中除胺类外,只含来自硬链段的聚醚或乙二醇)中,胺类能直接用气相色谱法或核磁共振波谱法进行鉴定。在某些情况下(例如,出现很复杂的波谱),最好事先把胺分离出来。胺可用气态HCl从氯仿溶液中沉淀出来,或者用HCl溶液萃取,而后用已知的方法分离(例如,用碱沉淀,再重新溶于氯仿中)。

9.1.2.2 残余的NCO基团

聚氨酯中的残余NCO基团通过孔雀绿,或用红外光谱进行定性鉴别。游离的单体异氰酸酯的NCO基团和键合到大分子上的NCO基团,都能检测出来。

从试样上把表面薄层移去,露出新鲜的表面,置于盛有无色的正丁胺-孔雀绿的络合物(4,4'- α -丁基氨基联苄基苯胺-双-N,N-二甲基苯胺)溶液的封闭容器中进行摇动,如果有异氰酸酯基团存在,它们就会与从络合物中分解出来的游离正丁胺反应并出现孔雀绿的颜色。这一检测的限度是每克样品含异氰酸酯5mmol左右。

定量测量残留的NCO基团,可使用光度分析法。首先将残余的NCO基团与过量的正丁胺相化合,再加入规定量的孔雀绿,与过量的正丁胺反应,颜色逐渐变浅。颜色的强弱可用光度分析法测量。

借助红外光谱法检测过量的异氰酸酯是十分简单的:在 2270cm^{-1} 处的NCO键是最强峰之一,并且实际上不受其它基团吸收的干扰。对于定性鉴定,根据公认的方法记录光谱就足够了。在NCO含量很低的情况下,在试样制备期间,必须要注意不能发生反应,如在用KBr研磨时,不能与水发生反应。但是,用红外光谱法定量测定更加困难,因为光需要有事先记录的校准曲线。对于可溶性聚氨酯,这种校准曲线通过滴定法能获得。对于不溶性聚氨酯,只要能研磨成细小的粒状粉末(例如,聚氨酯硬泡粉末),这种曲线也可以用滴定法获得。

9.1.2.3 游离单体异氰酸酯的测定

游离单体异氰酸酯可用环己烷从聚氨酯试样中萃取出来,并使之与N-(4-硝基苯基)-N-丙基胺(硝基试剂)反应而转变成相应的脲衍生物。经薄层色谱分离后,脲衍生物硝基基团就在TLC板块上还原成胺,而后经重氮化和偶合反应而使之转变成一种蓝色的化合物,定性和定量测定依赖于颜色强度的测量。在这种情况下,甚至1g试样中含 $0.25\mu\text{g}$ 的游离单体异氰酸酯都能鉴定出来^[21]。

9.1.2.4 聚酯

无需分解的分析 聚酯型聚氨酯的红外光谱在 $1100\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间或多或少表现出特征的谱带,但这种谱带只有在特殊情况下才有可能对某些类型的酯进行确定。与真正的聚酯

型聚氨酯光谱进行比较是有益的。

在核磁共振波谱中，典型的谱带同样出现，这些谱带可通过与适当的标准光谱相比较加以确定。在多数情况下，定量分析也是可能的。

水解后的分析 水解分解后聚酯生成物的精确鉴别也是有可能的（见9.1.2.6）。酸作为碱盐而回收，并且在大多数情况下能够分离。醇类用气相色谱法或核磁共振法鉴定。在确定不了的情况下，也可用其它方法（如气相色谱-质谱联用）。如果只对二元醇类感兴趣，那么整个聚氨酯经过Zeisel裂解之后，再用气相色谱分析就足够了。

9.1.2.5 聚醚

无需分解的分析 所有的聚醚型聚氨酯在 1100cm^{-1} 处都有C—O—C的振动谱带，作为明显的特征。如果有氧化丙烯聚醚存在，在 2960cm^{-1} 处就会出现特有的 CH_3 -价键振动谱带。氧化乙烯和氧化丙烯在 $2850\sim 2950\text{cm}^{-1}$ 之间出现的宽谱带是不明确的。在核磁共振谱中，氧化乙烯在3.7ppm处出现单波谱；氧化丙烯在1.1和1.2ppm处出现特有的双波谱。由于在聚醚生产中所用的原料醇种类不同，故最好用已知的聚氨酯光谱与之比较。在多数情况下是可以确定出来的。由于原料多元醇的含量低，在长链聚醚中对其鉴定是有问题的。

水解后的分析 聚醚型聚氨酯水解分解后，由于它具有水解稳定性，聚醚以其原来使用的形态加以回收。例如可用其在水/氯仿中的不同溶解度分离出齐聚物成分和高聚物成分。水溶性的齐聚物成分用气相色谱法或核磁共振法能成功地进行鉴定；高聚物成分则经Zeisel裂解后再用核磁共振法或气相色谱法进行检测。羟值等将用标准方法鉴定。

经Zeisel裂解后的分析 聚醚型聚氨酯经Zeisel裂解后，聚醚组分可直接用气相色谱法鉴定，由气相色谱测定所得的结果再与真实的物质进行对比。

9.1.2.6 聚醚型和聚酯型氨基甲酸酯之间的区别

简单地区别聚醚型和聚酯型氨基甲酸酯，用下列方法已足够了。这是依据于脂肪族羧酸的酯与盐酸羟胺在有氢氧化钾存在下的反应。首先生成相应的羟肟酸，然后，加入的三价的氯化铁与其反应形成水溶性的紫色络合盐^[22, 23]。

取几滴2mol的KOH甲醇溶液（含酚酞指示剂），放在聚氨酯试样的表面上，或与几毫克研磨很细的物质在滴试板上搅拌。对于高交联度的聚氨酯，将几毫克研磨很细的试样放进试管里，在加入KOH甲醇溶液后，加热20~40s。再加几滴盐酸羟胺的甲醇溶液，这样，就显示出酚酞的玫瑰色。至少10s以后，加几滴1mol的HCl溶液进行酸化，直到玫瑰色消失，然后与3% FeCl_3 溶液混合。如果有聚酯型聚氨酯存在，在由这些试剂湿润的点滴外就会出现紫色。对于着色深的聚氨酯来说，这种紫色可能被覆盖。在这种情况下，建议用几毫克试样放在过滤纸上进行这一鉴定。这样，通过向点滴位置外沿的扩散就可看到紫色的络合物。聚醚型聚氨酯则会出现黄色（ FeCl_3 的特征颜色）。

9.1.2.7 扩链剂

所有使用的扩链剂——二元醇、三元醇和多元胺，经水解后均用气相色谱法或核磁共振波谱法进行鉴定。如果有聚酯多元醇存在，要区别醇类扩链剂和聚酯的醇类链段是不可能的。二者一起被水解，经Zeisel分解后才能进行鉴定。

9.1.2.8 辅助配合剂和添加剂

催化剂、稳定剂和乳化剂，由于浓度低，只有用特殊的方法才能成功地进行鉴定。在用适当的溶剂萃取并浓缩后用光谱法（红外、核磁共振、气相色谱、气相色谱-质谱联用）进行鉴定。如有必要，则必须用色谱法进行分离。阻燃剂、光稳定剂、流动增强剂、水解稳定

剂（例如，碳化二亚胺）和增粘剂的含量稍高些，因此，可望成功地进行检测（先萃取，然后用光谱法分析）。无机填料和颜料可直接鉴定，或用裂解残渣进行鉴定。所讨论的所有分析方法的详细说明，不在本手册的范围之内，可参看所引证的文献〔13〕。

9.2 材料性能的测定

评价成品和结构元件功能和使用适应性的最令人信服的试验是对成品本身的试验。除了所使用的聚合物材料的性能之外，还要考虑到制品的形状和加工的影响；此外，大量的要求可能还要与特定的应用相适应（见9.3）。从成本的角度考虑，常常必须省去成品的试验。用一种材料所获得的试验结果很少能转用于另一种材料或不同形状的原型样品。

工业材料试验的任务是获得可转用的特性值（例如，弹性模数、压缩硬度或抗张强度），或特性关系（如模量与温度的关系或与湿老化时间或与压缩硬度的依赖关系）。几何形状简单的试样用最标准化的方法来试验。这些值和关系的测定，作为它的目标，就是要对研究进展与材料的发展一起作出说明；在聚合物的材料或其衍生物的生产中，工艺试验能保证产品的一致性；对于结构材料的设计来说，这些值和关系可作为计算的基础。

与所有的有机高分子材料一样，泡沫和非泡沫的聚氨酯也表现出它们的性能与试验中所出现的温度、承受负荷时间或变形速率有依赖关系。因此，力学试验可根据受力方法和应变条件进行分类：

低形变速率下短期试验，如拉伸、压力、剪切、扭曲、挠曲试验和硬度试验；

较高变形速率下的短期试验，如碰撞和冲击试验

恒定负荷或变形（蠕变试验）或振动应力（疲劳试验）下的长期试验；

在进行短期和长期试验时通过试验温度的变化测定温度与性能的关系。

特性关系，例如表示剪切模数和机械阻尼与温度的关系，主要用来鉴定聚合物状态的变化，从而了解大分子的结构及其排列。由于聚合物材料的形态结构与工艺性能之间的关系不可能在以下几章中来论述，因此可参看其它地方〔24, 26〕引证的文献介绍和聚氨酯聚合物物理的较新的出版物〔27, 28〕（见第二章）。

9.2.1 标准化试验方法

用来测定特性值和相互关系的方法，通常在国家标准中做了规定，如ASTM（美国材料与试验协会标准）。这些特性值和相互关系是由专家组成的各标准化协会委员会从工业部门、大学和机构收集起来的，并在生效日期之前提交有关的团体进行讨论。遗憾的是，各个国家标准在细节上常常是不一致的。因此，对接不同国家标准测定的结果进行比较常常是不可能的。

为了进行世界范围内的商业和信息交流，在国际标准化组织（ISO）中由国家代表团编制出国际标准。同意这些项目的国家，保证采用这些技术内容作为他们的国家标准。

在这方面，应当指出：这些标准虽然没有法律的权力，但作为科学与技术的发展水平而受到重视。

然而，在商业贸易中用以表示和使用结果的单位的应用是有法律规定的。1973年11月颁发的ISO1000就考虑到这一法律的建立并规定了所需单位的分类。表9-1概述了化学材料最常用的标准试验方法，这些标准方法也适用于聚氨酯的研究。此外，该表还包含用以说明和规范

表 9-1 试验和说明聚氨酯材料所用的一些重要标准(DIN和ISO)

名 称	ISO标准 颁发日期	应用范围			整皮泡沫	
		软质泡沫 ^①	硬质泡沫 ^②	弹性体 ^③	弹性体	硬质
SI单位及其倍数和其他单位的使用建议	1000—81	×	×	×	×	×
塑料——符号	1043—78	×	×	×	×	×
塑料——词汇	472—79	×	×	×	×	×
塑料工业所用的同义术语表	194—81	×	×	×	×	×
塑料——置放和试验的标准环境	291—77	×	×	×	×	×
硬质泡沫塑料——用热流计测定表观导热性	2531—81	×	×		×	×
塑料——塑料薄膜和片的水蒸气透过速率的测定	R1195—70		×	×	×	×
海绵橡胶和泡沫塑料——表观密度的测定	854—77	×	×		×	×
泡沫塑料——硬质材料的压缩试验	844—78		×			×
硬质泡沫塑料——弯曲试验	1209—76		×			×
泡沫塑料——硬质材料压缩负荷下产生永久变形的温度的测定	TR2799—78		×			×
泡沫塑料——硬质材料剪切强度的测定	1922—81		×			
泡沫塑料——硬质材料水蒸气透过速率的测定	1663—81		×		×	×
泡沫塑料——硬质材料拉伸性能的测定	1926—79		×			×
泡沫塑料——硬质材料尺寸稳定性的试验	2796—80		×			
硬质泡沫塑料——吸水性的测定	2896—74		×			×
塑料——硬质塑料的摆锤式抗冲击性能的测定	R179—61		×			×
塑料——测定塑料(包括泡沫塑料)密度和相对密度(比重)的方法	R1183—70			×		
塑料——吸水性的测定	62—80			×	×	×
橡胶——词汇	1382—82			×		
硫化橡胶——拉伸应力-应变性能的测定	37—77			×	×	
橡胶或塑料涂覆织物——抗透水性的测定	1420—78			×		
橡皮软管——弯曲试验	1746—76			×		
硫化橡胶——在常温和高温和恒定拉伸下拉伸永久变形的测定	2285—75			×		
橡胶或塑料涂覆织物——涂层粘着强度的测定	2411—73			×	×	×
橡胶或塑料涂覆织物——低温冲击试验	4646—78			×	×	×
橡胶或塑料涂覆织物——撕裂强度的测定	4674—77			×		
软质泡沫聚合物材料——除地毯底衬外的载荷用的聚氨酯泡沫规范	5999—82	×				
泡沫塑料——硬质材料的开孔和闭孔体积百分率的测定	4590—81		×			
泡沫塑料——在低于室温的温度下硬质材料线性热膨胀系数的测定	DIS4897—83		×			×
硬质塑料——交替弯曲弹性模数的测定	TR4137—78					×
塑料——塑料的拉伸蠕变	899—81	×	×	×	×	×
塑料——薄膜拉伸性能的测定	R1184—70			×		×
塑料——硬质塑料挠曲性能的测定	178—75					×
塑料——扭摆试验	537—80	×	×	×	×	×
塑料——透明塑料的折射指数的测定	R489—66			×		
塑料——用测压法在大气压下薄膜和薄片的气体透过速率的测定	2556—74			×		
橡胶或塑料涂覆织物——卷曲特性的测定	2286—72			×		
硫化橡胶——密度的测定	2781—81			×		
硫化橡胶——工业用的抗静电和导电产品——电阻极限	2883—80			×		

续表

名 称	ISO标准 颁发日期	应用范围			整皮泡沫	
		软质泡沫 ^①	硬质泡沫 ^②	弹性体 ^③	弹性体	硬质
橡胶——达到高于或低于常温以便试验的一般说明	3383—76	×	×	×	×	×
橡胶——低频扭摆法的硫化橡胶动态性能的测定	4663—77			×	×	
塑料——用硬度计(肖氏硬度)测定压陷硬度	868—76			×	×	
硫化橡胶——加速老化或耐热性能试验	188—82			×		
橡胶——硫化橡胶回弹性的测定	4662—78			×		
硫化橡胶——在常温和高温及恒定变形下压缩永久变形的测定	815—72			×	×	
硫化橡胶——抗挠曲龟裂性能的测定(用De Matta型试验机)	132—83			×	×	
硫化橡胶——与金属, 粘着强度(单板法)的测定	813—74			×		
泡沫塑料和橡胶——线性尺寸的测定	1923—81	×	×	×	×	×
软质泡沫塑料——抗张强度和扯断伸长率的测定	1798—83	×				
软质泡沫聚合物材料——压缩永久变形的测定	1856—80	×			×	
软质泡沫聚合物材料——用恒定负荷重击法的疲劳性能的测定	3385—82	×				
软质泡沫聚合物材料——硬度的测定(压陷法)	2439—80	×			×	
软质泡沫材料——压缩应力-应变特性和压缩应力值的测定——部分1: 低密度材料	3386/1—79	×			×	
软质泡沫材料——加速老化试验	2440—83	×			×	
海绵橡胶和泡沫塑料——动态缓冲性能的测定	4651—79	×	×			
硬质泡沫塑料——建筑用绝热材料的规范	DIS4698—82		×			
硫化橡胶——硬度(30和85IRHD之间的硬度)的测定	48—75			×	×	
硫化橡胶——抗切口增长性能的测定(De Mattia-型试验机)	133—75			×	×	
硫化橡胶——小试片(Delf试片)撕裂强度测定	816—76			×	×	
橡胶或塑料涂覆织物——加速老化和模拟使用试验	1419—77			×		
橡胶或塑料涂覆织物——耐磨性能的测定	5470—80			×	×	
橡胶或塑料涂覆织物——抗轧性能的测定	5473—79			×	×	
软质泡沫聚合物材料——气流渗透性的测定	4638—84	×				
低导热性材料——导热性的测定——使用对称试验片的防热板法	2582—78	×	×		×	×

① blex = 软质泡沫塑料。

② rig = 硬质泡沫塑料。

③ elast = 弹性体。

聚氨酯材料、用其制造的半成品和成品的标准。关于重要的试验方法, 不仅有国家标准, 而且还有说明聚氨酯性能的国际标准。材料和新的应用领域的进一步发展常常迫使对标准方法加以修改和发展新的试验方法。测定聚氨酯燃烧性能所用的标准没有包括在表 9-1 中。它们将在 9.4 中另行讨论。

9.2.2 试样的制备

按标准方法进行的工艺试验所用的试样根据形状和尺寸来确定。提供测试的聚氨酯泡沫和铸塑弹性体以半成品或成品的形式提供用于试验, 试片则用这两种形式进行制备。只有在特殊情况下, 如热塑性弹性体, 才用适当形状的工具另行制备试样。

象所有高聚物一样, 聚氨酯的性能也受反应混合物的流动过程和局部固化条件的影响;

因此，制订出了切取试样的方案，得到最佳的切取位置和切取方向。在所提供部件上，切取适当厚度的试片。软泡使用的是切割机，这种切割机也常用来进行进一步的表面修整。用硬质或半硬质聚氨酯材料割得的半成品用带锯切割。用这些切片制成立方体和片型的试样，用于压缩试验、导热性测量和尺寸稳定性的测定。尺寸较小和形状更复杂的试样，则冲压制得。对于这种试样的制备，还必须注意达到所要求的精度，尤其是力求制得矩形截面。不过，要做到这一点并非总是可能的，尤其是软质整皮泡沫。现已发现，聚氨酯硬质整皮泡沫塑料在这种情况下，通过切削修整试片是有效的。为此目的，带有型式调节或外形控制的高速铣床是完全适用的。切削期间，为防止试片变形，对试样应加以适当的固定。

9.2.3 线性尺寸的测定

由于软泡在很小的压力下也会变形，选用测定线性尺寸的仪器就必须只能施加尽可能小的压力，而测定结果仍有充分的重现性。必须考虑到，泡沫试片表面处切削出的泡孔，因试验仪器而处于受力状态，孔径的平均值介于0.2~0.5mm之间。所以，已经推导出，对10mm厚的试样，因受测定负荷的压缩作用，误差为4~10%。

在ISO1974中，对适合于所有泡沫的测量仪器作了概述。例如，提出使用带有对软泡试样所施加的压力不超过 100 ± 10 Pa的底板的仪器来精确测定长度小于10mm的试样。

测定泡沫体上较大的线性尺寸，可使用游标卡，这种游标卡的调节可使试样几乎无磨擦地在放置表面上前后移动。对于10~100mm尺寸的试样，这种测量精度可达0.2mm。

9.2.4 密度和表观密度的测定

密度定义为每单位体积的质量，是材料的一种性能，它特别适用于表示材料的特性，因为它与试样的几何形状和试验方法无关。此外，还专门用表观密度来描述聚氨酯泡沫材料的一系列工艺性能。如在恒定负荷下或对硬泡在确定的压缩应力下进行疲劳试验时硬度的降低。因此，确定表观密度对于泡沫其它性能的讨论是必不可少的。

在密度前面冠以“表观”二字，表示计算所使用的是用以测定密度的试样的总体积，而不仅仅是充满聚合物物质的低得多的体积。例如， 24kg/m^3 表观密度的聚氨酯泡沫只占用于计算的试样的总体积的2%。对于几何形状简单的试样，其表观密度是通过试样质量的称量和用其线性尺寸计算体积来测定的。复杂形状的制品，尤其是非泡沫聚合物如聚氨酯弹性体和用各侧面都有表皮的整皮泡沫制造的制品，可使用其它的方法来精确地测定密度。例如，弹性体所用的浮力法是试样首先在空气中称重，然后在试验液体中称重。用液体的密度和测得的质量差，可直接计算出试样的密度：

$$Q_{TS} = \frac{m_1 \cdot Q_L}{m_1 - m_2}$$

式中 m_1 ——试样在空气中的质量；

m_2 ——试样在液体中的质量；

Q_L ——液体的密度；

Q_{TS} ——试样的密度。

此法也适用于复杂形状的模制品、异型体或粒状表面的模制品；因此必须特别注意在液体中称重时，不要有气泡。采用浮力法时，对试样所施加的液压不得使试样产生变形(见9.26，

泡沫中开孔和闭孔的测定)。

密度分布 对于软泡和硬泡来说,可以力争获得尽可能一致的密度。因此,了解整个制品的密度梯度对大体积的半成品和模塑制品是非常有意义的。它对于发泡过程中反应物料流动途径和泡沫增长条件的影响的特性描述起着决定性的作用。表示复杂形状制品的密度梯度的示意图为工艺化学家或工程师们提供了使配方和铸塑工艺最佳化的有价值的数值。

横剖面的密度分布 聚氨酯整皮泡沫的最有代表性的性能是在试样的横剖面上存在着密度的差异,即垂直于泡沫体表面的密度分布有梯度。从观测到的几乎是无泡孔的界面部位非泡沫聚氨酯的密度到泡沫的内芯,密度逐渐降低到 100kg/m^3 。集中于横截面的质量分布(集中密度)对硬质整皮泡沫内芯和界面区域,尤其是对其弯曲应力下的性能,具有决定性的意义。所以,为测定这种密度分布,研究出了一系列试验方法:

把扁平状试样分离成单个层或切成单个层,通过各层的称重和体积计算求得它们的密度。给出各层密度与横截面的坐标图就能获得密度分布图。

因为重力测定需花费很多的时间,所以提出了另外一种横剖面密度分布图测定方法。钻孔法^[29]是利用硬质聚氨酯整皮泡沫的与密度有关的抗切割性质。把样品放在钻测台上,用钻头以恒速钻穿切割的泡沫体。将在测量台上记录下的试样反抗扭矩与钻速的关系记录下来。以此测定的钻切力能反映出相对密度变化。用校准曲线可以把这种相对密度变化转换成密度的绝对值。除了测定每个配方的校准曲线外,钻头的切割锐度的确切控制也是必不可少的。

9.2.5 泡孔结构的测定

除了密度和聚合物骨架物质的性能外,泡孔结构(泡孔棱的形成,泡孔大小,和泡孔大小的分布)对泡沫的变形影响很大。用每单位长度所含的泡孔数可提供粗略的估计;单位长度上的泡孔数可用显微镜测定。为表示泡沫的各向异性的特征,要测定平行和垂直于发泡方向的值。

采用扫描电镜可更好地洞察泡孔结构,它主要能复制出泡孔棱和泡孔膜的三维关系。一些作者^[30~32]一直致力于借助用泡孔结构参数设计的模型来推断泡沫塑料机械性能的工作。用这种方法获得的实验结果,常常与理论推断的值非常吻合。由于所使用的试验方法和必须进行大量的测量才能获得具有代表性的数据,令人遗憾的是,这些试验方法未被用于泡沫的日常特性测定。

9.2.6 泡沫体中开孔和闭孔泡沫百分率的测定

硬质泡沫用适当的配方和预定加工参数来生产,这种配方和加工参数能产生出全部都是闭孔的泡沫;即在各个泡孔与外界空气之间不会因气体流动或扩散而出现气体交换。因此,并不存在气体通过聚合物骨架物质而渗透。为了直接测定开孔泡沫的百分率,将试片的几何体积与用空气对比比重仪所测定的体积进行对比。对于不存在气体交换的这种体积的测定则根据波义尔-马略特的气体定律^[33]来进行。根据这一原理而工作的试验装置由两个相同体积的圆筒构成。在这种装置中,量瓶可借助测量轴来换位。其中一个圆筒腔内装有试样($25 \times 25 \times 40\text{mm}^3$),另一个是空的。两个腔用一个差压计相连在一起。测定时,移动两个量瓶,使两个腔内保持相同的压力。用两个测量腔之间量瓶的距离差,便可表示出通过泡沫的空气排出量(即,与试样中闭孔泡沫体积相一致的体积)。由这个体积与试样几何体积之差,便

可得出开孔泡沫的体积。这一测量受试样表面处切破泡沫的影响。为了获得真实的开孔泡沫量，必须消除试样表面处切破泡沫的影响。另外，由于受仪器本身尺寸的限制，试样不可能任意扩大，因此在同一试样上不断折叠其表面而反复测量开孔泡沫量，就可以达到消除上述影响之目的。为此，用切割的方法把试样分成尺寸相同的样品。由该法获得的测量点允许作图外推；即测得的开孔泡沫量与样品面积对样品体积之比作图，通过这些测量点所画的曲线与纵坐标轴的交点，就能提供不受表面影响的开孔泡沫量。

在偏离大气压力约 $\pm 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的测量压力下，就会使其体积改变的软质泡沫，不能用这种方法进行测定；因此，对这种方法的适用性，必须用事先的实验加以确定。

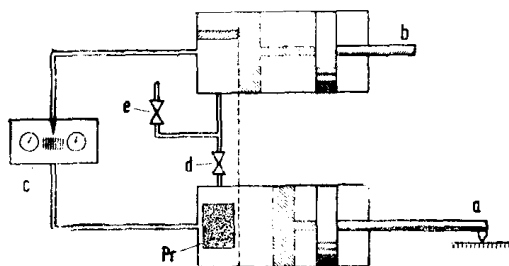


图 9-1 用于测定硬泡中开孔泡沫量的空气对比比重仪示意图
a—测量量瓶；b—对比量瓶；c—差压计；
d—调节阀；e—冲洗阀；Pr—试样

9.2.7 在短期试验中对机械性能的测定

这一类方法叫做“准静态”短期试验，在这种试验中，对应力-应变比的试验应在大约一分钟之内完成；因此，变形速度在 $0.05 \sim 100 \text{ mm/min}$ 之间。

9.2.7.1 拉伸试验

当制造和进一步加工过程中以及在其实际的应用中，聚氨酯材料都要承受拉伸应力。因此，拉伸试验是大多数聚氨酯的标准试验方法中的一部分；此外，它们有着非常好的重现性和容易操作等优点。

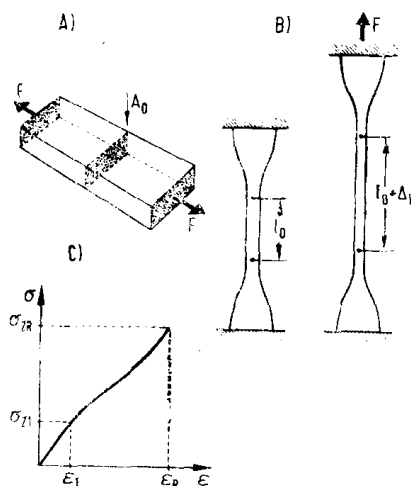


图 9-2 拉伸试验的示意图
应力和变形的计算：

A—拉伸应力 $\sigma_s = \frac{\text{拉伸力 } F}{\text{初始横截面积 } A_0}$

B—伸长率 $\epsilon = \frac{\text{长度的变化量 } \Delta l}{\text{初始长度 } l_0}$

C—应力-应变图与拉伸应力 σ_{s1} 相应的伸长率 ϵ_1
 σ_{sR} —拉伸强度； ϵ_R —扯断伸长率

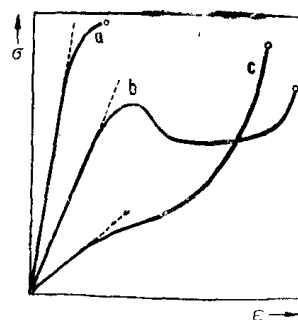


图 9-3 从拉伸试验中得到的典型应力-变形的特性曲线（理想化的）

a—脆性材料；b—可屈服材料；c—软性材料；
○—试样断裂；ε—伸长率

用于实验的设备，必须满足以下要求：

在所选择的主要应力方向上，对试样施加的力必须均匀并且无振动；

在整个实验过程中，选择的形变速率必须保持不变；

力的显示必须无损失，无滞后；

应力和形变的测量必须符合标准精度。

所用的试样，为标准的哑铃形试样，其几何形状最合适于这类材料。这一几何形状应保证在用于测量的试验区域内只产生平行于表面（垂直于横断面）的拉伸应力。此外，应避免试样因应力集中而导致过早破坏。

由拉伸试验机所施加的力而产生的形变，按测量标记用监测装置或光学伸长记录仪测定。

在单轴拉伸应力占优势的情况下，将在恒定的变形速率下断裂点之前的力和形变之间的关系记录下来。为能对不同截面的试样结果进行比较，把记录下来的力-形变图转换成应力-应变图。

建立任何时间的拉伸力 F 与试样的初始截面 A 的关系式，以便测定出拉伸应力 σ 。对于这种拉伸应力，试样的截面收缩没有加以补偿。从与初始长度 l_0 相比的任何时间上的长度变化 Δl 可得出伸长率 e 。

从作为特性函数的应力-应变图，可求得表示材料特性的各个点。在某一特定伸长率下，例如100%定伸时的应力，是聚氨酯弹性体最普通的特性参数之一。在曲线图上出现的最高模数值是抗张强度；而对于聚氨酯材料来说，抗张强度通常就是扯断强度。扯断伸长率和相应的应力（扯断应力）是每种材料最常用的特性值之一。

对于聚氨酯材料来说，如果在到达最大值（图9-6中b型）之前应力-应变曲线的斜率等于零，这表示聚合物产生屈服过程。相应的形变便是弹性极限，而相应的拉伸应力便是弹性应力。

9.2.7.2 撕裂试验

除拉伸试验外，常常还对聚氨酯软泡和弹性体进行切割的试样撕裂强度的测定。在这种试验中，所施加的力并不均匀地分布在整个试样上，而是集中在样品的切割处。测量出与这一切割面增长成比例的力。

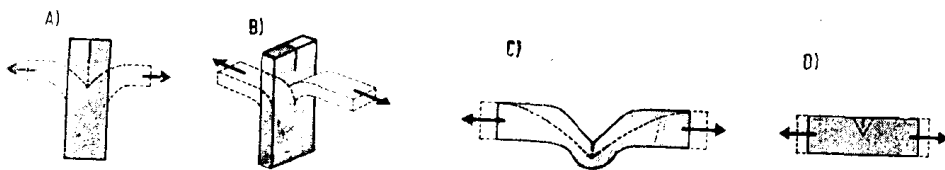


图 9-4 在撕裂实验中各种试样及其变形的示意图

A—棒状样品；B—裤形样品；C—角形样品；D—缺口样品

对高弹性材料进行撕裂试验是有问题的。由于试样不断变形，观察到的不是大致恒定的力-变形过程，而是力的连续递增。这将导致在到达最大值时材料突然断裂。这一现象应正确地叫做“结构强度”的测定，而不是撕裂强度的测定。

试样的形状会影响到试验结果。所以，几位作者提出的“特性撕裂能”，即形成表面均匀性所需的输入能，应成为标准的试验项目。

对于聚氨酯软质泡沫，已证明通过撕裂强度的测定，也可获得与拉伸强度测定同样的结果。

9.2.7.3 压缩试验

在压缩试验中，所测定的是在恒定变形速率下，对放置在二个平行的控制平板之间的试样进行压缩所需的力。因此，所用的试样一般为片形或立方形。由于在安装表面处对变形的阻碍，不可能获得明确的应力条件；尽管如此，聚氨酯泡沫的压缩试验结果，作为最常用的特性值和特性函数仍是有效的。

尽管有先前提到的关于试样中理想应力分布的限制，但压缩试验结果基本上与试样的几何形状无关。所以，这些结果甚至在不同的试验条件下也能适用于不同材料的比较。

从压缩应力-线性压缩变形图来看，用硬泡10%压缩变形下的应力来表示压缩强度。就从图中所能看出的情况而言，一般采用脆性泡沫的泡孔结构开始破裂时的应力。

对于软泡和半硬泡，按照ISO3386的压缩实验能提供加载和卸载时的有关性能，且从压缩硬度曲线的形状（图9-6）可以提供不同类型之间的差别。泡沫的硬度差别可以从应力曲

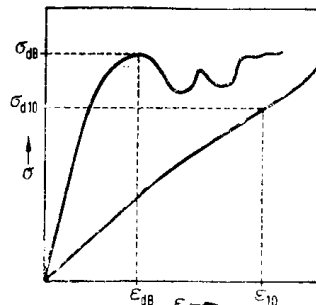


图 9-5 聚氨酯硬质泡沫塑料(在压缩试验时测定)的应力-应变特性曲线

ϵ —线性压缩； ϵ_{dB} —脆性硬泡的泡沫开始破裂的变形；
 σ —压缩应力； σ_{dB} —在 ϵ_{dB} 下测定的应力；
 σ_{d10} —10%形变下的压缩应力；
 ϵ_{10} —在10%初始高度下试样的线性压缩

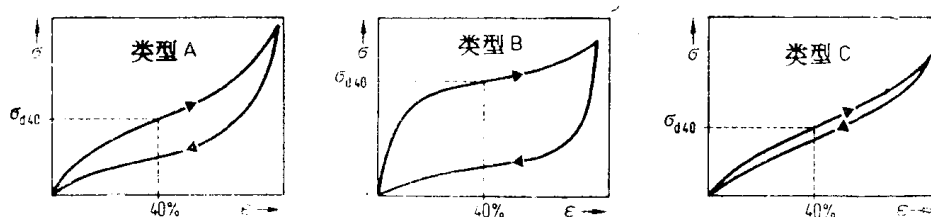


图 9-6 聚氨酯软质泡沫塑料的压缩应力-应变图

力的滞后：▶—加载曲线；◀—卸载曲线； σ_{d40} —在40%压缩变形下的应力(压缩硬度)；

A型—具有一般机械能吸收的聚氨酯软质泡沫塑料；B型—具有高吸能性的聚氨酯软质泡沫塑料；C型—具有较低吸能性的聚氨酯软质泡沫塑料

线的不同斜率看出。通过压缩与放松曲线之间的不同面积，可以说明弹性的不同。尤其可以看出，软泡的曲线与图9-6中C类的相同。40%压缩变形下的应力常用作特性值，并称之为压缩硬度。

9.2.7.4 硬度测定

相当于9.2.7.3中的压缩实验的结果常常和压陷试验测得的数据混淆，尤其是对于聚氨酯软质泡沫体。压陷试验实质上是与压缩试验有区别的，因为试样只是在其表面的一部分用压头施加负荷。

压陷一定距离所需的力以力-变形图表示，从这些图中可以读出作为特性值的特定变形（例如，25、40或65%）所需的力。

虽然这一方法完全适用于模塑结构和成品（例如椅垫）的非破坏性试验，但对不同形状样品和制品进行比较，通常是不恰当的。这种方法是不适用的，因为除压缩材料所需的力外，压陷器还施加额外的力。这种力取决于试样的形状和使用的压陷器，在分析上不可能与

纯压缩力分开。见图9-7。

ISO2439所述的测定柔软泡沫试样压陷硬度的方法，都是专门用扁平状压头进行的。为

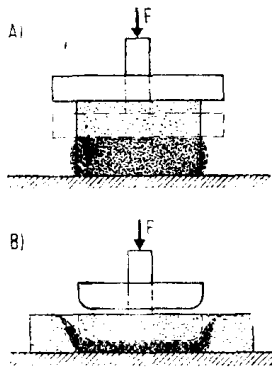


图 9-7 对软泡的压缩和压陷试验的比较
 在开始和试验过程中施加负荷的示意图
 A—压缩试验(压缩硬度的测定)；
 B—压陷试验(压痕硬度的测定)

区别成品的硬度，制订了一种特殊的试验标准。这种方法允许试验所用的压头和模塑制品的几何形状有一定偏差。在这种方法中，不使用ISO2439所述的规定一定变形百分率的压陷的常规方法，而是使用更符合实际的规定一定压陷距离所需的力的方法。

肖氏硬度 为了描述弹性体的硬度，采用了一种特殊的压陷实验。在这种实验里，把弹簧施加负荷的（例如，锥形的）销钉压到试样中。取在标准载荷下的压入深度作为弹性材料的硬度值。象所有的压陷实验一样，都会产生拉伸、剪切和压缩应力。只有在把弹性体看作

是理想的橡胶弹性材料的情况下，才能把所测定的硬度看作是弹性模数值。用小的手控式仪器测定的数据，一般是单点值，只应与其他工艺特性值一道使用。

9.2.7.5 挠曲试验

挠曲应力主要对聚氨酯硬泡（不管带有泡孔边界与否）是有实际意义的。

ISO1209规定的测定上述产品的在三点应力下试样弯曲所需力的挠曲试验有下述缺点，即开始施加力时会使试样产生额外的变形（在支撑处的剪切或在压板之间的压缩）。此外，在某些情况下，试样中的应力分布与理论应力分布有相当大的偏差。因此，这一试验只能用于对比研究和质量控制。据此，测定弹性模数只能进行四点应力下的挠曲试验。应当指出，对于可延展的聚氨酯整皮泡沫，由于所产生的变形很大，断裂挠曲应力甚至弹性模数，决不能使用三点实验法。

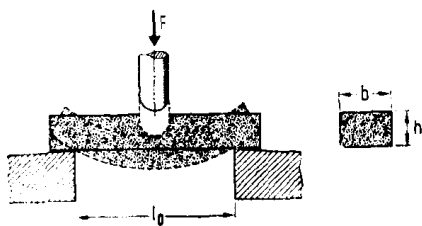


图 9-8 弯曲试验——带有三点负荷的装置示意图
 l_0 —支撑宽度；F—弯曲力；b—试样宽度；
 h—试样高度

9.2.7.6 剪切试验

聚氨酯硬质泡沫塑料多用作轻型内芯层压制件的内芯材料（夹层结构）。由于夹层制品和聚氨酯整皮硬质泡沫塑料的弯曲，除横向无力区外，芯材也承受剪切应力。这种应力根据试样中受力纤维的位置，以及它们的规格和方向而不同。但是，用例如ISO1922所规定的剪切试验，在试样的横截面上可获得明确的剪切应力性能。把所试验的材料夹在两个金属平板

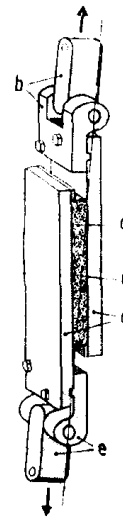


图 9-9 剪切试验示意图
 a—施力杆；b—上固定点；c—力轴；
 d—试样；e—刚性剪切板

之间，并用平行的导板使两个平板反向移动。剪切强度等于以初始长度和宽度为基准试样断裂时所测定的最大力。偏离试样的理想剪切应力分布可从出现破裂来判断。

9.2.7.7 弹性模数的测定

先前所述试验中的每条应力-应变曲线在它们的起始阶段都近乎为线性的——应力和应变相互成比例。在这一应变曲域，在短期负荷下，每一变形都是可逆的；负荷卸除后试样即完全恢复到其原来的形状。

但是，必须考虑到，对所有的聚合物材料来说，与所施加的力相应的时间滞后也会产生变形。这种变形在恒定施加力下会不断增加；即粘性和粘弹性变形部分接近于理想弹性部分。弹性部分随着自然卸荷会立即恢复；变形的粘弹性部分之后是一定的时间滞后，并完全呈现其初始状态。纯粹的粘性变形部分（流动）产生残留变形。在弹性的（即应力和应变之间成正比）区域内，二者的商叫做弹性模数。剪切模数，作为一种用剪切应力测定的特殊弹性模数，可用数学关系式将其与用拉伸、压缩和挠曲试验所测得的弹性模数联系起来。用这种关系式可得到横向收缩量。关于弹性模数与时间和温度的关系，可参阅9.2.8和9.2.10中有关内容。

9.2.7.8 带有内芯的复合材料的短期试验

由于聚氨酯硬泡用于轻质内芯复合材料，因此有必要对这样的夹层结构材料的特殊短期试验作简要介绍。

垂直于表面层平面的拉伸试验 为了研究芯材强度和表面层与内芯材之间的粘结力，以垂直于表面层平面的方向对内芯进行拉伸试验。为对试样均匀施力，应将金属块固定在表面层上，这样，在特殊的锥形悬挂式固定器上就能施加无冲量的拉伸力。用这一横向拉伸试验获得的特性曲线，除了判断断裂位置和断裂状态（粘接处撕裂或内芯层撕裂）外，还可求出拉伸强度、撕裂强度、屈服应力和撕裂伸长率的有用的特性值。

鼓形剥离试验 为了测定内芯复合材料垂直于内芯层的剥离强度，应按 DIN53295 进行鼓形剥离试验。转鼓带有两个侧法兰和试片固定装置，还有用于法兰的弹簧钢，将其固定，在一个轭上的自由端上，轭是用以向测试仪器施加力的，在转鼓上安装上一个配重，以便围绕转鼓的旋转轴获得平衡。把试样的自由端安装到转鼓上；把另一端固定在拉伸试验仪的上安装夹具上，而把剥离装置的轭固定在下安装夹具上。试验仪以恒速进行，并记录力-弯曲线，用以读出剥离所需的力。

建议在先期试验中测定将表面层本身卷起所需的力-变形曲线。只有表面层材料始终完全裹着转鼓，才能达到在剥离角度不变的情况下测定剥离强度的试验目的。

9.2.7.9 冲击试验

尤其对高弹性模数的聚氨酯材料，在高变形速率的应力作用下的性能通常是很重要的。一切冲击试验所获得的最重要的特征量是冲击能，它是使试样在弯曲、压缩或拉伸应力下变形到允许变形量或断裂点所需的能。这些数据可以用来对所研究的产品进行冲击韧性的分级。模塑制品在冲击应力下的实际性能只能有条件地从这些数据中推导出来。

对于聚氨酯硬质整皮泡沫，ISO171中规定有冲击-弯曲试验。在摆锤式冲击试验机上，使一块正方形试样突然受到三点弯曲应力。规定能量的摆锤给予试样的冲击能，作为试验材料的冲击韧性量被记录下来。对这一试验的批评，主要是由于材料的模数和伸长率以及试样的厚度而引起的拉伸区变形速率的不同。评价冲击性能的另一个可能方法是穿透试验，它主要用于薄板和薄膜。最大穿透力用穿透试样所吸收的能或用冲击锤的最大滞后时间来测定。

为更好地理解这一过程，最好记录下力-变形曲线。

比上述方法还要好的试验是单轴拉伸应力试验。应用这种试验时，如有可能应使变形速率增加到大约10m/s，必须确立在真实情况下与应力的关系。很久以前，Oberbach^[34]研究出了适合于单一塑料的方法。用对试样施加单轴拉伸应力的摆锤冲击试验也获得了在较高变形速率下变形性能的有价值的数值。

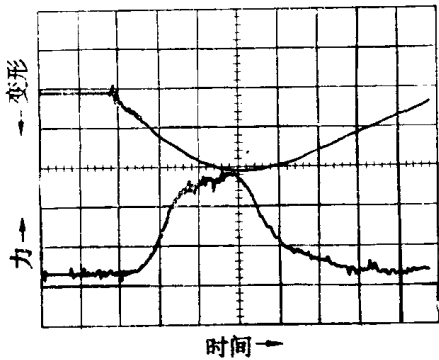


图 9-10 平面落锤在吸能聚氨酯泡沫上回弹的力和变形-时间曲线(示波器扫迹)

了解聚氨酯泡沫和泡沫弹性体的缓冲和阻尼性能，对减振应用(如减振器、全泡沫座椅、冲击缓冲垫和包装泡沫材料)是特别重要的。

按照 ISO4662 测定冲击弹性(也叫回弹性)，是一种比较简单的方法。用这种方法可以通过摆锤回弹高度与其原下落高度之比求得聚合物中所吸收的能量。此法用于泡沫，有几个需要考虑的重要问题，因为用泡沫测定的数据比用弹性体更加取决于试样的几何形状和所使用的方法。这种方法只能用于控制生产用材料的均匀性。

对于减振装置的设计，必须用比较可行的研究方法，以不同质量的落锤从不同下落高度在试样上回弹的最大冲击滞后，来测定缓冲系数和能量吸收系数。落锤试验结果往往不能用这种方式推断出来，所以设计者必须参考由上述参数所获得的最大滞后与试样不同厚度的关系曲线图^[35~37]。

为了证实聚氨酯软泡适用于车辆座垫(全泡沫座垫)的减震和缓冲，或者为了测定减震器的适用性，对成品进行试验是必不可少的(见9.3.3.2)。

9.2.8 在静负荷或恒定变形下对长期试验中机械性能的测定

9.2.8.1 蠕变试验

由于聚合物的性能与时间存在着依赖关系，因此，对聚氨酯材料必须做蠕变性能试验。将试样在恒定负荷和恒定的环境条件(尤其是恒定温度)下的变形与时间的关系记录下来，而负荷是以拉伸、压缩或弯曲应力的形式表示的^[38]。在至少一千小时到长达几年的时间内，将不同应力下的时间屈服曲线记录下来。用这些时间屈服曲线，借助所施加的应力，计

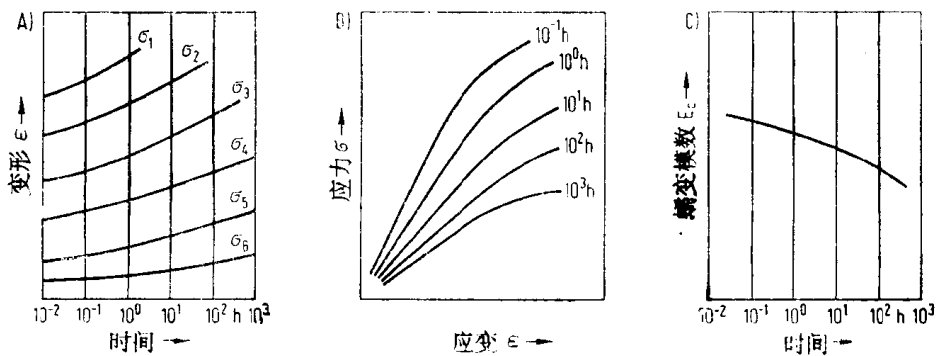


图 9-11 蠕变试验的结果和说明

A—时间-伸长率曲线；B—恒定时间应力-伸长率曲线；C—蠕变模数-时间曲线

算出每一单位时间（例如10小时，100小时或1000小时）的等时应力-屈服曲线；从它们的初始线性区，可以知道与时间有关的模数（蠕变模数）。这些蠕变模数低于短期试验所测得的弹性模数。这些蠕变模数为设计者提供了按比例分配部件的可能性，这样在较长时间的应力作用下，就不会出现不可接受的高变形。

9.2.8.2 压缩永久变形和拉伸永久变形

把时间和温度参数规定在一定值的试验时间大大缩短的恒定变形下的蠕变试验，是测定压缩永久变形和拉伸永久变形的办法。

压缩永久变形 对于聚氨酯软质泡沫塑料和弹性体，在恒定温度下经过规定时间的恒定变形后，测得的剩余变形，可作为所谓的压缩永久变形。因为它是一种比较简便的试验，所以经常进行这种试验。遗憾的是，对它在实际应用中的明显效力往往估价过高。

对于结果的比较，偶尔会出现一些困难，因为对于软泡来说，这些值均用试样剩余变形和初始高度之比来表示；而对于弹性体来说，试验时的变形则被当作参量使用。

拉伸永久变形 为了测定弹性体在恒定变形下的拉伸永久变形，首先将哑铃状试片在室温下拉伸到规定的伸长值，然后在室温或规定的高温下存放至少24小时（或数倍24小时）。存放结束后，再将试样松弛，移去应力后30分钟测定它们的残留变形。贮存时剩余变形与伸长之比，便为拉伸永久变形。

9.2.9 在周期性变化的负荷或变形下机械性能的测定

聚氨酯材料时间周期性变化的应力下的使用性能，对实际应用具有特殊的意义。

9.2.9.1 硬质整皮泡沫塑料的动态疲劳试验

硬塑料的连续振动试验已经标准化，在这种试验中使扁平状试样经受周期性变化的动态屈挠应力。由所施加的变形量而强制产生的挠屈应力，随次数的增加，经过松弛和升温过程而逐渐减弱^[39]。试验时测得的应力和温度以所谓应力行程曲线或温度行程曲线与所施加的次数对数的关系的形式显示出来。以同样的方法，在这一试验之后测得破坏曲线，在那些破坏曲线中表示出初始应力与所施加负荷次数对数的关系，而随着所施加应力的次数的增加，将会导致出现一定的破坏（例如，应力减少20%，或屈挠强度减弱一定的百分数）。

9.2.9.2 软质泡沫的动态疲劳试验

在按ISO2439所进行的连续振动试验中，对具体加载方法进行调整，以适应于软泡缓冲材料。对通常用于测定压缩硬度的试样定期施加75kg的负荷，然后撤掉。经80000次以后，中止试验，用常用的压缩试验方法测定硬度变化。业已证明，用这一方法得到的试验结果与实际使用中的硬度变化完全一致^[40]。

9.2.9.3 连续弯曲试验

对于聚氨酯弹性体和半硬质整皮泡沫，应按照ISO132在挠曲应力下进行连续弯曲试验。

对于半硬质整皮泡沫，尤其是鞋底材料，通常使用ASTM-D-1052有关的一种试验，用以测定切口增长。将一根条状试样，环绕直径为9.5mm的芯棒，以100次/分的频率，从直的状态到90度使试样反复弯曲。把在最大弯曲部位开始出现的切口增长与弯曲次数（Ross弯曲试验机）的关系记录下来。

9.2.10 性能与温度关系的测定

9.2.10.1 热膨胀系数的测定

对于使用聚氨酯硬质泡沫作为热和冷的绝缘材料的建筑来说，了解 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 温度范围内体积的变化是特别重要的。通常所用的膨胀仪不适用于聚氨酯泡沫，因为它们规定使用的试样一般都太小（体积大约为 10mm^3 ），并且这种试样的机械应力太高，不能测出尺寸的变化。

图9-12所示的试验装置，可避上述那些缺点，并能在 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度范围内对 $200\times 50\times 50\text{mm}^3$ 的试样连续测量膨胀系数。使用这种试验装置，大约有 300Pa 的压缩应力作用在试样上。试样由这一应力而产生的变形可以忽略不计。用这种装置所产生的相对测量误差为 $\pm 3\%$ 。

9.2.10.2 特性值与温度关系的测定

扭摆试验 关于材料温度性能的重要数据，可用模数-温度曲线提供。用扭摆试验测定这些数据比较简单。把所研究的材料试样当作扭力弹簧，支撑着一个振动盘，并可使其激励而自由振动。从其尺寸和振动频率计算出剪切模数。

从振幅衰减可导出阻尼系数 D （也叫做 $\tan \delta$ 因子）。这是一个变形能的量度，这种能在试样中可转变成热。这种试验，在一定的温度阶段进行，可以提供出剪切模数历程和机械阻尼与温度的关系，由此可以推导出和用图表示出材料的形态结构与宏观性能的关系。在玻璃态下，聚合物显示出高模数，低阻尼；线性变形范围小，而大的变形会引起所谓的冷流或断

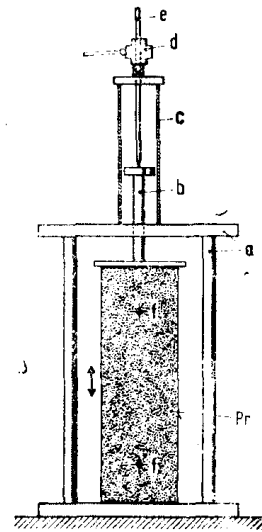


图 9-12 测定聚氨酯材料的线性热膨胀系数的试验装置

- a—石英玻璃框架； b—石英玻璃活塞；
- c—石英玻璃支撑管； d—感应行程记录仪；
- e—浸入式电柜； f—热敏原件； Pr—试样

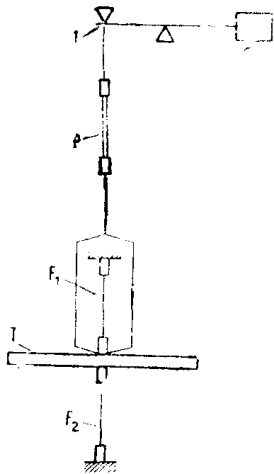


图 9-13 用扭摆试验测定剪切模数和阻尼系数

试验装置的结构示意图；

L—样品长度补偿； P—试样； $F_{1,2}$ —弹簧； T—惯性体

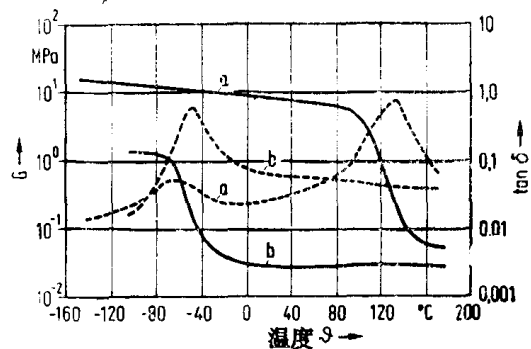


图 9-14 剪切模数/阻尼-温度曲线的实例

- a—聚氨酯硬质泡沫； b—聚氨酯软质泡沫；
- 剪切模数 G ； $\tan \delta$

裂。由于在玻璃态下模数高，聚合物材料通常都设计得玻璃化温度高于使用温度。

在所谓的转变温度下，模数降低几个数量级，而阻尼系数则通过一个最大值。通常，用

一正切交点表示软化开始（剪切模数降低，机械阻尼提高），而把相应的温度叫做凝固温度。最大阻尼的位置叫作玻璃化转化温度。

许多聚合物的模数曲线随着温度进一步提高，都会出现一个平直部分。在这一温度范围内，材料表现出橡胶弹性。它比在玻璃态下要软并能经历大的可逆性变形。聚氨酯弹性体和软泡在同样温度范围内也呈现出这种性能。许多材料只在一个窄小的温度范围具有橡胶弹性性能。越过玻璃化转化温度以后不久，它们便变成熔融状态而呈现出热塑性。在这两种极端状态之间会出现各种中间状态，例如，可热塑性加工的聚氨酯弹性体。

通过强迫振动来测定弹性体的粘弹性 强迫振动特别适合于表征粘弹性特性值与温度的关系。其振动频率只能用振动激励的方法，而不能（象扭摆试验那样）用所研究的材料的模数来测定。用强迫振动所测得的弹性体的数值能表示弹性体在动态应力，例如在减震元件、缓冲垫和轮胎中动态应力下的性能特征。

试样易遭受正弦振动负荷的一定的初始应力，而瞬变应力和变形则以滞后环的形式显示出来。从这一椭圆形环的大小和位置可以计算出相角和动态弹性模数。在不同的温度下进行试验，可得到模数-温度曲线。

9.2.10.3 在不同温度下的短期试验

拉伸、压缩和挠曲试验可以在调温室内进行，因此可以测定出很宽的温度范围内的应力-应变曲线（图9-14）。除了强烈地受温度影响的强度性能之外，用该曲线测定的不同温度下的弹性模数也具有着重要的意义。弹性模数-温度曲线的形状对表示聚合物材料的特性具有重要的作用。

9.2.10.4 软化点的测定

差热分析 除了前面提到的方法之外，玻璃化转化温度（高于这一温度材料就会越来越软化）还可借助差热分析测定。将两个热功率相同的室在规定的加热速率下加热，把所研究的试样放在一个室中，而另一室则放入一个不导热的样品。从两个室之间的温差，可以测定出材料的差示比热。伴随化学反应和物理相态转变（例如结晶或熔化）热就被吸收或释出。在现代的差热仪上，加热期间两个室之间所产生的温差始终会得到补偿。把在整个时间和温度范围内向温度较低的室提供的电能记录下来，这样就可从曲线下的面积直接读出受影响的转变的加热效应。为了测定玻璃化转化温度，可使用在整个时间范围内所记录的供热曲线上的转折点。这种方法应用于大剂量试样是存在问题的，因为实际上一次试验仅能用几毫克试样。通过适量大量的测量可以获得具有代表性的数值。

热下陷试验 聚氨酯硬质泡沫塑料和聚氨酯整皮泡沫塑料的性能与温度的关系和软化性能，可以用热下陷试验测得的结果进行评估。使一端固定的试样经受恒负荷和恒定升温的作用。把棒状试样的自由端下陷10mm时的温度规定为聚氨酯硬泡的特性值。这种模仿马氏（Martens）规程的快速测定方法，会使测量值产生相当大的分散。这种偏差主要是由于泡沫在生产中所产生的固有应力而引起的。此外，从泡孔的大小，泡孔大小的分布，泡孔结构的取向和材料本身的密度也可以观测到这种影响。

用于硬质整皮泡沫时，对这种方法做了一些变更，即用恒定弯曲应力对10mm厚的试样进行测定。上述一系列问题，尤其是结果的分散，可通过记录自由端的降低与时间和温度的关系而避免。从这些曲线便可看出，试样自由端降低2.5、5和10mm时，温度逐渐增加，规定用这些温度来表示软化特性。此法的优点是，由于其操作简单，可以试验大量的从不同部件上切取的类似试样。用此法，可以检测和表示出因流动过程而引起的差异。

9.2.10.5 高温和低温下的尺寸稳定性

聚氨酯硬质泡沫塑料在它们的封闭泡孔内含有发泡剂所产生的混合气体（氟碳化合物和二氧化碳）。泡孔内的压力会随着温度的变化而增加或降低；换句话说：在较低的温度下，大气压力会使封闭泡孔压缩，而在较高温度下，闭孔内的气体压力会使泡孔膨胀。为了按照ISO2796测定形状的稳定性的，在规定的条件下存放一定时间之后泡沫测定泡沫体的线性尺寸变化是有效的。最好把试样置放于-55、-25、-10、+100或+125℃下的干燥大气中。

9.2.10.6 蠕变压力与温度关系的试验

前几节所述的表征机械性能与温度的关系的试验方法，并不是以说明蠕变性能与温度的关系。蠕变压力与温度关系的试验，尤其对于因温度而产生应力的聚氨酯硬泡是必不可少的。这一点在ISO4898地上建筑用绝缘材料的标准中也考虑了进去，例如，该标准要求用边长为5cm的立方体在80℃下用20kPa的负荷进行蠕变试验。

9.2.11 老化性能试验

材料在一定时间内，一切不可逆的化学和物理变化都属老化过程。从热力学不稳定状态变成稳定状态。这种“内老化”的实例是聚合物链段结晶化和有序化程度的提高，在多相体系内的相分离，和制造过程中所产生的固有应力的松弛。环境对聚合物的物理或化学影响，将导致如应力龟裂或疲劳龟裂的产生、热膨胀或热降解，氧化降解或水解。通常，这些内外老化过程是不可分离的。老化过程并不总是使所需性能下降。

由反复的机械应力所引起的变化，在前面已做了论述。

9.2.11.1 光和天候试验

光，尤其是光中的紫外线成分的影响，会使化学键发生断裂或产生光氧化，从而使强度性能发生变化。此外，还常常观测到变色，大的裂纹，或者粉化。在短期天候试验中，把试样放在带有经过滤的氙弧灯照射和周期地人工喷水以模拟自然气候老化的仪器中进行试验。作为天候老化的量值（定义为辐射强度和持续时间的乘积），所试验的试样与未暴露的样品相比较，就可以测出性能的变化。因此，就设法强化有影响的参数，在本项试验中即强化照射强度和湿度，来加速老化过程（加速老化）。但必须注意防止人工天候老化试验所得结果估计过高。有许多实例可以说明：由人工天候老化所得的产品等级顺序与户外自然天候老化测得的结果相比有着很大的偏差。因此，还必须在各个地区（如工业、海洋，各种介质和高山等环境）进行户外天候老化试验。由于这种自然天候老化要经几年后才能得到结果，所以不能用它们来指导产品的开发。

此外，许多塑料在受环境辐射（直接日光和大气反射的漫射日光）的直接户外暴露下，都会处于受力状态。用作家具材料的整皮泡沫和用作车辆内衬的处于滤光窗玻璃之后的不受光影响的软质整皮泡沫，承受的应力最小。试验可以调节自然老化试验中的影响。在以辐射强度与持续时间之积的形式测得的辐照量保持不变的情况下，待这一辐照量达到以后，用试样性能的变化与同类未经暴晒试样的测量结果进行比较。对于所使用的所有用芳族异氰酸酯制备的聚氨酯，因光的影响而变黄是最敏感的征兆；即使辐照量非常低，这种变黄也能作为机械性能的初始变化而观测出来。

9.2.11.2 耐气体、液体和固体性能的测定

化学品对聚合物的影响会通过化学过程，如水解，而使链逐步降解。此外，还会使试样

产生溶胀和应力龟裂腐蚀。

在较高的温度下测定耐水和耐水蒸气的性能对于聚氨酯材料的性能试验，具有特殊的意义。适当的存放，主要是在有蒸汽的情况下的存放，可以在环境室里，在蒸发玻璃容器里和为了获得高于100℃的温度而在蒸压釜里进行。

对于聚氨酯软泡来说，按ISO2440在蒸压釜内进行湿老化试验是一项常做的试验。将泡沫放在蒸压釜里在105℃下存放三小时，或在121℃下存放五小时，然后测定机械性能的变化。这一试验只对评价用蒸压釜进行消毒的医用褥垫的性能有实用意义。对于所有其它应用，则必须把这种试验看作是以提高温度而达到缩短试验时间为目的的，而实际上是不允许的强化。我们必须提出忠告：通过提高聚氨酯材料的温度和湿度诱导的分解过程，在实际上并不存在。在多数情况下，温度升高不仅引起可用热力学计算的反应速度的提高，而且由于活化能与温度的关系，还会引发出完全新的反应过程，例如，脲链段的形态变化。

9.2.12 摩擦和磨损性能的测定

聚氨酯弹性体和聚氨酯软质整皮泡沫，在实际使用中经常要承受摩擦应力。鉴于这些应力的复杂性，研究出了一系列不同的方法。即使使用传统的橡胶试验方法，将实验室试验结果转换为实际使用性能（例如，汽车轮胎），也确是一个难题。

用一块规定磨损锋利度的试验用金刚砂布，在恒压下以规定的速度和摩擦行程来测定圆柱状试样的体积损失。用称重法首先精确测定出试样的质量损失，再用该质量损失和密度计算出体积的损耗。为了获得可比性的结果，在每组试验之前和之后，必须用一标准化的对比弹性体试样测定金刚砂布的锋利度。

9.2.13 导热率的测定

由于聚氨酯硬泡具有异常高的绝热能力，导热能力测定具有特殊的意义^[41,42]。

用板块法测定导热性 由ISO2582标准化的双板块法作为一种绝对方法而被采用。将两个对称的试片安放在一块热板的两侧，在试片的另一侧用冷板冷却。为尽量减少热板两端的热损失，用与热板温度相同的环将热板包围起来。

导热性是一种与试验方法无关的材料性能。它用在垂直于试样表面温度梯度的影响下而透过试样表面的热流量进行测定。

$$Q = \lambda \cdot F \cdot t \cdot \left(\frac{dT}{dS} \right)$$

式中 Q——在每米厚度上温度梯度为1℃条件下，1小时内通过1m²面积上的热量；

λ——导热率，[mW/m·℃]；

S——样品厚度，m；

F——表面面积，m²；

t——时间，h；

$\frac{dT}{dt}$ ——温度梯度，C/m。

用所测得的已知厚度试样两侧之间的温度差、热板表面面积和能量吸收率，可以计算出热导率。

热流法 按双板绝对法测定导热率，需要花费相当长的时间。因此，测定速度较快的带有校准热流仪的方法，就成为常用的方法。这种方法能产生一种与单位面积的热流量成比例的信号，用这种单位面积的热流量、以及温差和试样厚度就能计算出导热率。这种相对方法在双板绝对法的帮助下，就能检查规则时间间隔的标准值。

9.2.14 水蒸气渗透性的测定

除了了解导热性之外，水蒸气透过性的测定，对于聚氨酯硬泡用作上部结构建筑绝热材料是特别重要的^[43]。对某些建筑，扩散的水蒸气有助于热量传递；而对于另一些建筑，在设有非专门装置的情况下，较冷的一侧就会达到露点，这样就会出现渗透，进而提高泡沫体导热能力。参照ISO1663，水蒸气透过性（即水蒸气透过硬泡）是在38℃的温度、0~88.5%的大气湿度梯度，或在23℃和0~85%的湿度梯度下测定的。所测定的是试样的一侧暴露于湿度较大的空气（蒸汽空间）而另一侧暴露于较干燥的空气（吸收空间）的水蒸气透过性。由于湿度差而渗透过试样的水蒸气可通过观测到的试样组件重量的增加与存放时间的关系来分析测定。测量值在很大程度上受到侧面效应的影响。因此必须保证试样不出现以泡孔扩大或透过泡沫的沟道形式出现的可见破裂。为了尽量减少水蒸气向贮存容器内侧的透过量，圆柱状试样必须良好地密封在贮存容器中。

测定透过系数（即表示在给定蒸汽压差下1小时内透过已知面积薄膜的透过值）是有困难的。带有不透水表皮和有密度梯度的泡沫在规定厚度下会产生与实际使用不相同的湿度梯度；因此，最好不换算成与试样尺寸不同的厚度。

9.2.15 吸水性的测定

聚氨酯泡沫的吸水性，以完全不同的形式取决于几何形状、开孔率和聚合物的性质。

开孔聚氨酯泡沫，在与液体接触时，即使没有静液压的影响，也能通过毛细效应而吸水。根据聚合物骨架物质的化学组成，可以观察到毛细下降或毛细活化。通过配方的化学组成和性质而调节成的亲水性泡沫，可以在其聚合物母体中大量存贮水分子。通过分析不难看出，这一过程通常伴随着膨胀效应和硬度变化。

在静液压的影响下，水也能通过渗透的形式而一定程度地渗进闭孔硬泡中。一种常用的试验装置是根据存放在蒸馏水中的试样的浮力降低的原理而设计的（按ISO2896）。测量开始时，把试样放入具有额外重量的金属丝编织的小笼内，悬挂在天秤上，在水下称量整个系统的重量。在整个存放期内每天称重一次。测得的重量差就是试样吸水量。一般用泡沫总体积的百分比来表示。

9.2.16 声学性能的测定

吸声性 开孔的聚氨酯软泡，特别适合于空气载声的吸收。声波能通过进入泡孔中的空气的摩擦损失而消散。吸声性的特性值可通过封闭阻抗管测定在试验管内样品的声反射系数

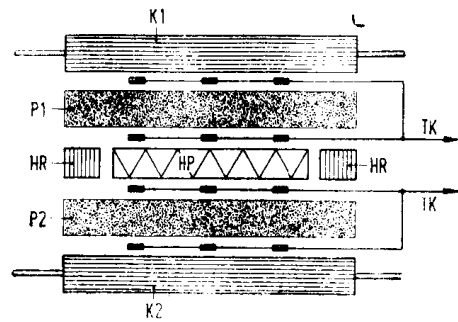


图 9-15 按双板法测量导热率（示意图）
HP—热板；P1、P2—相同的试验片；HR—加热环；
TK—测温热导偶；K1、K2—并联冷却板

的方法进行测定。该系数是在声频范围内试验频率的函数。这一试验频率通过在阻抗管内产生驻波而出现，并可用来计算反射系数。现在还不能对这种方法进行详细的说明；而只是提及一下用于建筑的有关声学试验方法。

气流阻力的测定 在这一声学研究的范围内，气流阻力是一个重要的特性值。此外，它还是泡沫体开孔率的一个量值，并把它定义成：试样压差和试样前后的流速之商，由此就可以产生一种层流（即非湍流）空气流。流速用单位时间流过规定截面的空气体积来测定。把流速和压差降到较低的测定极限就可以保证在测量期间提供所需的层流（详见ISO4638）。

动态韧性和冲击噪音的测定 冲击噪音的建筑物中的一般噪音强度，即通过固体建筑材料的声能传播（大声量），可通过所谓浮置地面铺层而减弱。这样地面铺层激励的声振，就通过一种弹性隔音层而与地面和墙壁隔开。用于该目的的韧性聚氨酯泡沫的效率可用动态韧性和动态弹性模数来表征。上述两种方法都是共振法，可使动态韧性和弹性模数用共振频率的位置、样品的几何形状和振动物质的尺寸计算出来。机械损失系数也可用共振曲线的半宽计算出来。

声音从片状金属结构（例如仪器罩，汽车机罩，和其它大表面的部件）所反射回来的音量的降低，起因于其原有频率的改变。在某些情况下，声频的改变可以通过增加结构的刚性来实现；正如通过使用聚氨酯硬泡制成的夹层结构所能实现的一样。在另一些情况下，则可加入阻尼材料。用这些材料（或用高填充的或浸渍的软泡）涂覆部件不仅能使结构的共振频率偏离临界激发区，而且还可以通过变形过程吸收和消散一部分声能。随着了解机械损失系数和弹性模数，可以使这些“活性阻尼材料”最适合于给定的建筑。这些数据的测定可用挠曲振动方法进行。这一方法的物理原理是在一端固定的试棒上或涂覆的金属片上产生驻波。确定共振曲线，从它们的位置和半宽，就可以得出计算弹性模数和阻尼所需的数据。

9.2.17 电学和介电性能的测定

对于聚氨酯材料来说，一般的电学和介电常数，例如电流放电强度、介电强度、电阻率、介电常数和漏电系数、电弧强度和静电性能，可以用标准方法进行测定。改变这些常用的试验方法几乎都是与试样的尺寸有关。这些方法可在任意给定时间内进行选出，这样，测量就可以在材料的实际应用相适应的条件下进行。因为，特别是对于这类性能，它们的表面结构和厚度分布对试验结果具有相当大的影响。

9.3 通过成品试验测定适用性

聚氨酯材料的技术适用性、质量和限定性的测定，是以其最终使用的构形所进行的现代产品试验的主要目的。用它的化学组成来预测成品的功能或适用性是十分有限的。图9-16示出了最适于一定最终使用部件的一种材料的典型加工过程流程图。从这个流程图可以看出，工艺条件会严重地影响产品的最终性能，也会影响只用材料数据所做的计算。

这样看来，为了确定对真实的和明确的试验方法的要求，必须对结构参数和使用参数都要进行分析。试验方法必须努力使各种因素不人为地或不正确地影响对成品的测定。可以用所述的方法所获得的数据对成品的适用性做出适当的结论。成品试验的目的可以归纳为以下几个问题：

部件是否达到预期的功能？

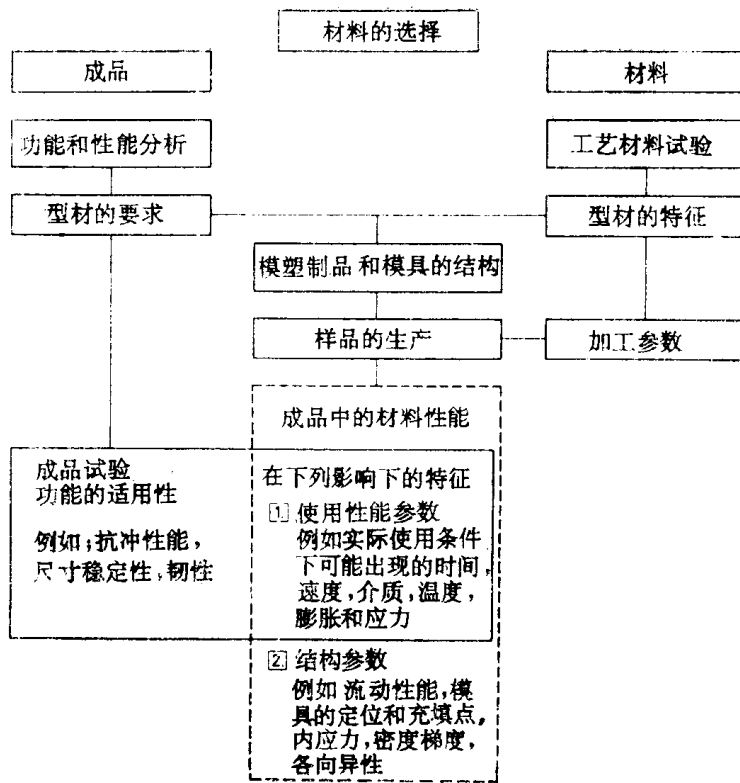


图 9-16 用化学原料制造成本时对成品试验的要求示意图

其中一个实例是测定对装有弹性聚氨酯减震器的汽车的最大冲击变形和最大能量传递。另一实例是示出聚氨酯整皮硬质泡沫可为用于家具提供足够的韧性或刚性。

温度、时间、速度、气候和其它环境因素对特定制品的适用性影响或限制如何？

一个实例是由聚氨酯材料制成的滑雪鞋的韧性和冲击强度的变化与温度的关系。另一个实例是长期使用的加热管绝热性能的变化。

9.3.1 日常使用条件的模拟试验

在实验室里一般都试图模拟部件在正常使用条件下进行必要的试验。这样做不但是为了使试验参数的重现性达到最大程度，也是为了减少测量过程的外界干扰。但是，因为试验结果一般要在尽可能短的时间内获得，因此，通常使试验条件更加苛刻，以便缩短试验时间。尤其是对这种试验条件必须进行仔细的研究。如果在日常的正常使用中不存在导致材料分解或结构变形的条件，就必须避免使用这种条件，这种情况的一个实例是极端的温度条件。

在静态、瞬时（半静态或冲击）和定期变化负荷下成品的性能可用目视和仪器两种方法进行观察。在许多情况下，可将受力状态或处于一定条件下的部件的性能与未经历这种条件的标准部件进行对比。在实验室里对成品进行试验的主要好处之一是可任意变化的条件。例如，一个部件可以在模拟热带条件的环境室里施加静态和动态负荷。

当然，一个设计用于各种成品试验的实验室需要有环境实验室，如果可能的话，最好有温度和湿度都可以调节的人能进得去的实验室。根据试样的尺寸，必须备有适当尺寸的拉伸夹具，以便使部件定位具有重现性。用于测定压缩、弯曲或扭变参数的夹具必须根据所需力的大小和方向而具有适当尺寸。

测定冲击和动态变化的力对聚氨酯成品的影响是困难的。冲击试验可用自由下落或水平运动的重物的方法来进行^[45]。动态变化的力或形变可用电动液压臂和夹具进行模拟^[46,47]。

在许多情况下,为了设计一个适当的实验室试验方法,在最终应用中,用仪表测量成品的各次试验结果是必不可少的。总之,已经确定所有聚合物材料包括聚氨酯的性能,对温度、时间、介质和气候具有明显的依赖关系。

产品的限制因素,例如成品所能承受的最大负荷,只有通过上面所讨论的影响加以考虑,才能精确地建立起来。

目前,精确地计算(即用已知的因素预测)由高聚物组成的成品的应力或负荷极限制是不可能的。因此,这些极限值必须部分地用昂贵的成品或模型一点一滴地获得。为了试验这些制品,仅仅在环境条件下或过于短期的暴露,是不足以获得这些值的。用这样一些数据,使用者或工程师们还不能获得对破裂标准条件进行比较或确定所需的值。

9.3.2 成品试验方法

9.3.2.1 尺寸稳定性——制品重量和尺寸的测定

制品的尺寸和重量基本上可通过所使用的模具和所加原料的重量预先测定。最简单的试验方法之一是在产品所使用的温度和气候条件下,对制品的重量和尺寸稳定性进行检验。制品重量偏离规定值,表明在加工中定有差错或设备故障。结果,制品性能就会出现大的变化。制品的尺寸偏离规定值,可能是因加工、水、吸收其它引起膨胀的物质或与溶剂接触等因素所致。

9.3.2.2 对试验机械的要求

测量、控制和试验仪器的开发,可产生出各种各样的获得数据和分析数据的方法。因此,下列测量和试验仪器的实例,只能对基本原理做一简要的概述,而不能进行有效的深入研究。

例如,测定完整的组合件或其结构部件的强度和变形。这样,在用适当的试验装置将力转换成电信号时,就能获得许多好处。机电测量仪器的目的是在所要求的范围内提供高的精度和高的分辨率,并尽量减少任何方向性的安装影响。有可能与所需试验信号重叠的机械或电器噪音信号必须容易辨认和消除。机械连接器、液压减震器和诸如此类的部件,必须设计得能精确无共振地操作,以使测量误差减至最小。运动拉紧连接装置,必须设计得几乎没有能量传递给试样,以便不影响试验结果。负荷传感器的小行程距离,要求拉紧机械装置应在无能量传递的情况下起作用,尤其在测量与时间有关的变化时。只有在这种情况下,才能测得试验材料的真实松弛过程和滞后曲线。产生电子(与机械相比较)信号的仪器具有这样的好处,即这种信号可以贮存或用电子仪器加以改变以提高它们的分辨率。通过使用适当的记录装置来记录这些试验信号,人们就能在整个试验周期中遵循和指导即使是复杂的试验过程。

成品试验中经常出现的问题是热或冷的导入,冷或热在制品中的分布和各自的温度测定。聚合物制品在机械负荷或应力作用下变热。确切的性能取决于各种因素,如样品的形状和结构、低的导热性和低的热容量、机械效率和损失,以及热传递特性。这种内部变热常常是引起制品破坏的主要原因。科学的测量方法必须使用能观测到试样的环境温度分布和随时间而变的温度分布的试验装置。使用与低导热材料相接触的热电偶,会造成一些实际问题和限制。用红外温度计和红外视频显示器测量温度非常成功,因为毋需与试样进行机械接触。为了判断制品的适应性或进行破坏性分析,要求自动和同步地将所观测到的温度或温度分布

图与所测量的试验参数相重叠。操作者的主观判断对在恒定的或变化的气候条件下的试验制品，起着非常重要的作用。在这种情况下，观察包括颜色、形状和破裂方式性质的变化。如果适用的话，试验进展和结果可用照相、电影、快速曝光照相和录相等手段记录下来。

9.3.3 成品试验实例

成品试验的重要性和技术，可通过几个典型的实例更好地得到证明。

9.3.3.1 聚氨酯鞋底试验

了解日常使用的一个物品是鞋。对聚氨酯鞋底的要求的分析说明如下：

一项确定的要求是连续的、变化的弯曲运动，同时鞋的运行表面上的摩擦，以及不断改变的压力要求。

依据鞋的种类，人们必须考虑腐蚀性物质（如工作鞋）、表面摩擦（运动鞋）和异常气候条件，如极限温度和湿度的具体影响。

因此，所选用的试验方法要考虑到对鞋的具体要求。将鞋底或成品鞋安装在试验装置上，使一切运动和应力都与实际使用中的条件相同。鞋底的实际位置、弯曲角度、从而使鞋所承受的负荷的冲击角度都能通过实际试验过程中用慢转速拍摄后用普通转速放映的摄像方法加以测定。使用寿命用鞋底在损坏前所承受的周期性作用次数来测定。使用寿命的极限也可通过额外的特性鉴定方法，包括刻印花纹、鞋底厚度、各种不同材料和为模拟日常使用所可能出现的损坏而做的不规则切口来精确地确定。

如在汽车轮胎的经历中所看到的那样，尽管作出很大的努力，仍没有找到一种能恰当地模拟实际使用中所出现的磨损过程的试验方法。只有通过实际穿着试验，以及对鞋的要求（穿着者的重量，鞋的规格、类型和使用频率）的文献资料，才能获得这一问题的答案。

但是，其它物质（如冬天的盐渍、汗水、鞋蜡、湿度）的影响，则可以通过定时暴露后物理性能测量而适当地测定出来。

抗静电性能，正如对工作鞋所常常要求的，可直接通过测量鞋的导电率来测定。

9.3.3.2 汽车座垫试验

普通结构的汽车座垫由钢弹簧和缓冲垫组成。为了改进舒适性而用软质聚氨酯座垫取代普通结构座垫，要求研究出客观的试验方法，以取代试车驾驶员的主观判断。

两种不同的特征是非常明显的。它们是机械的（弹跳的和缓冲的）性能和适应于不同气候的乘坐舒适性。

为了描述缓冲性能，使车辆在不同的试验路面上行驶。垂直运动和加速用电子仪器测量和记录。如果需要的话，这些“电子道路图”可用电液法进行模拟。因此，可以建造一个平台，用以模拟汽车底盘的垂直运动。测试时，将所要试验的座垫结构固定在这个平台上，使用者就能经受到与在试验车辆上经历相同的垂直运动。根据座垫结构的类型，这些运动可以比实际汽车底盘的运动较弱或较强些。这些运动可用加速频率和振幅来表示，因此可用来判断座垫的性能^[48, 49]。所得结果除身体重量外，还受到身体的姿势和肌肉状态的影响。因为进行这种试验费用也很大，还进行了其它一些获取汽车座垫弹跳和缓冲性能特性数据的尝试。

用一平均结构面积的座垫形状试验装置进行准静态印象实验。通过产生一个力与位置的曲线图，就可获得一个特性乘坐图。这样便能获得坐下的“乘坐稳定性”和入坐后的凹陷深度的可比数据。

测定动态条件下的性能要求采用其它的方法。因为负载特定重量的座垫的共振频率取决于座垫的弹簧常数和缓冲特性，所以，测定这两种性能几乎是可能的。因此，在获得真实的测量值和解释测量结果时会产生一些困难，因为人体本身是一个动态结构。因此，使用刚性的和恒重的物体测量减振的动态系统所得的结果，必须加以严格地检验，而且也必须注意这些结果不应不适当地加以应用。

至今，有三个不同的方面必须加以探讨：

第一，使用一种实际乘坐姿势的结构与人体形状相似的物体测定有效弹簧常数和减振系数与频率范围为1~10Hz 的滞后曲线中的频率的关系；

第二，也使用结构与人体形状类似的物体，但这一物体可以自由摆动并撞击座垫结构。然后用两个相邻频率的振幅之商的对数求得松弛常数；

第三，也是最常用的方法，使用可移动的软体载荷的座垫。这会产生共振。减振常数可用自由振幅和激发振幅的商求得。

载荷座垫的温升、导热性和水蒸气透过性的测量，以及生理数据，有可能评价试车驾驶员的舒适性的主观判断和提供其它有关的数据。

9.3.3.3 汽车减振系统试验

几年来对汽车结构作了一些努力，以尽量减少因事故而造成的伤害或财产损失。现在，在通过汽车结构的改变而达到安全的基本概念方面的主要方向可简单叙述如下。

乘客座通过最佳用材而尽可能建造得刚性大些。这种结构设计重量比较轻，并且具有高的抗变形性能。汽车前后端设计得能在碰撞时产生可控变形，以便最大程度地吸收动能。这样，只有较少的能量传递到乘客部位，以使乘客安全无恙地脱险。

在轻微的碰撞，例如当停车操作时的碰撞中，这种基本概念还要求不产生永久性的损坏。即使发生变形也必须能够恢复。汽车成品部件的冲击和变形特性极大地受其设计、制造技术和环境因素，如温度等的影响。因此，设计出了一种大型的试验轨道，以便有可能在不同的速度和重量，同时也在不同的温度和湿度下试验完整的部件〔45〕。

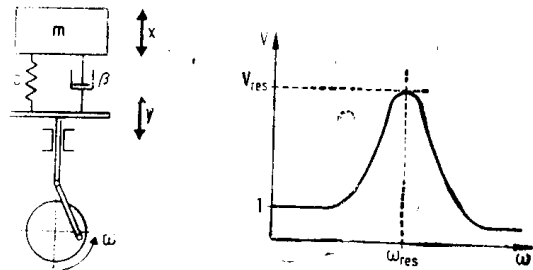


图 9-17 表示机动车辆用的聚氨酯座垫特性的共振方法原理

m —物体； c —弹簧常数； β —减振常数； ω —减振运动的频率； x —物体的摆幅； y —激发运动的摆幅； V —描述振幅变化的函数； V_{res} —最大共振（在 ω_{res} 共振下）的放大系数

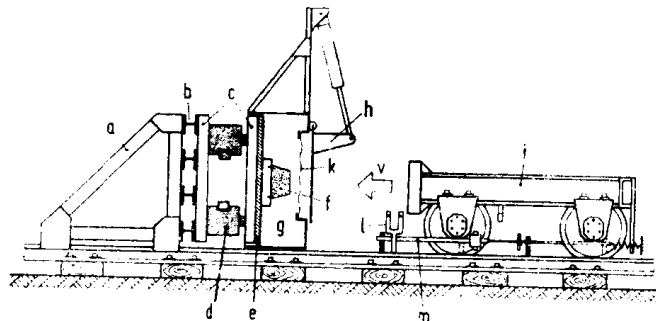


图 9-18 障碍试验示意图

a—固定的障碍物；b—安装冲击装置的组合件；c—带有基板和冲击壁的冲击装置；
d—电子负荷传感器；e—试样安装板；f—试样；g—空调室；h—空调室的封闭器；
i—运动的车辆；k—保护盖；l—使用光束测速的电子探测系统；m—电子位移测量装置

这个试验装置示出了使具有质量 m 和速度为 V 的试验装置冲撞进一个固定不同的冲击壁中的基本概念。对于一种完全弹性的碰撞，动量和能量的守恒，决定着碰撞后的速度 W 为：

$$W = -V \quad (1)$$

这就意味着物体以其碰撞前所具有的同速度从冲击壁上弹回。动能被完全保存下来。当然，汽车不会出现这种情况。部分非弹性碰撞后的速度，可用方程式(2)来表述：

$$W = eV \quad (2)$$

在此，所谓的碰撞系数是一个被吸收的能量。对于完全弹性的碰撞， $e=1$ ；对于完全非弹性的碰撞， $e=0$ 。碰撞前后的动能之差，可归因于被减震体系不可逆消散的能，也归因于由车辆（轴承、轮胎等）而产生的同样是不可逆的摩擦损失。只要冲击壁是完全刚性的，而减震器是不变形的这一假定成立，那么，能量平衡可用方程式(3)来表述：

$$\frac{m}{2}(V^2 - w^2) = \int_{s=0}^{s=S_0} F_v(s) ds - \int_{s=0}^{s=S_0} F_R(s) ds + E_R \quad (3)$$

在方程式(3)中， F_v 是变形量； F_R 是试验物体恢复到其原来形状时所消耗的能量； S_0 是变形距离； E 为所消失的摩擦能量。表述碰撞过程的另一个准则，是所谓的“无效系数” η ，用方程(4)确定。

$$\eta = \frac{1}{F_{\max} \cdot S_0} \int_{s=0}^{s=S_0} F_v(s) ds \quad (4)$$

如果在变形过程中总能量不变，有效系数等于1。它与前面的表述的区别在于有效系数没有说明动能的损失。若碰撞系数 e 为已知数，不可逆转变成其它形式的那一部分动能(ΔE)，则可用方程式(5)导出。

$$\Delta E = \frac{m}{2} V^2 (1 - e^2) \quad (5)$$

在完全恢复过程中，减震器的能量和变形这两种特性曲线，都可以连续测量，并用图形的形式表示出来。如果知道冲击速度，重量和温度效应，那么，能量/变形特性曲线和它们对汽车车体和乘客厢的作用就可以用图示的能量/变形曲线和加速/时间曲线测得。

用这种试验装置，可以极大地提高对形状、规格和外形及其与减震体系效果的关系的了解。这个方法不仅适用于平的障碍物的碰撞，而且也适合于棱角体碰撞或与圆柱的碰撞。

9.3.3.4 汽车顶衬

聚氨酯制品在乘客厢里面的各种不同用途之一是用热塑性聚氨酯硬泡制成车顶顶衬。

为证实在实际使用条件下对这种制品的要求，需要对成品顶衬进行试验，包括在热和潮湿条件下的尺寸稳定性、绝热性能、减振性能和自支撑性能。

使用带有落体的试验装置来测定减振性能。试验装置设计得能容纳顶衬和金属片复合物，以便真实地模拟不同冲击速度的变形。

为了研究尺寸稳定性、绝缘性能和与模具相比的形状真实性，把顶衬安装在环境室内，就象它们在实际使用的环境里一样，然后仅在一侧使其经受热和湿的作用。所收集的数据，包括用光电技术获得的数据，提供了一种能对各种材料系统和结构进行比较的数据基础。

通过在较高温度和湿度下的老化试验和通过导入扰动，如震动或振动，可以作出顶衬保持其形状的能力的判断。用这些结果，还可以确定具体的结构是否能在较长的时间内，无需另加加固件也具有自撑性。

9.3.3.5 局部加热系统

大多数局部加热管道都安装得不易于监测。通常管道都是埋置的，或者用其他方法包封绝热的。因为这种系统必须保证有几十年的操作安全性，因此，必须对成品进行试验。加热管道的绝热性试验的重点，是在实际使用条件下的老化性能试验。例如，测定一段时间之后，导热性变化与管道内流体和管道表面的温度的关系。为了证实这些性能，使用与管道形状相同的可挠曲的热流计。为了精确地始终一致地保持整个管区长度的使用温度，必须将管道与带有恒温控制的排灌系统相连接，从而提供高的流体流量和恒定的温度。

为了验证泡沫性能，在轴向和径向两个方向上对泡沫与管道之间的剪切强度进行试验。这种试验可在使用中的管道上或在管道拆卸之后进行。此外，还要测量在热和机械负荷下管道在绝热层里面的移动。这可以用在管道外套层和绝热层上钻一些小孔，再安装上测厚仪的方法来进行。

9.4 燃烧性试验和评定

通常把燃烧分为三个阶段：①引燃和早期漫延；②全面燃烧；③火势衰减和熄灭。这样一种过程的温度曲线示于图9-19。

材料的燃烧特性表现为引燃的难易程度、对火焰扩散的作用、热的作用以及其它与燃烧有关的因素，包括烟雾密度、毒性和燃烧副产物的腐蚀性。但是，不能把燃烧性能看作是材料的一种性能，因为它明显地受材料和环境这两种因素的影响，包括室内材料的作用、材料的几何形状和其它物理因素、温度的历程、导热性、引燃源的强度和类型、暴露源的时间、材料的完整性和通风的效果^[50, 51]。由于火灾的这些不同性质，以及材料和环境因素的影响，很难建立通用的试验方法和评定标准。毫无疑问，这就是研究部门、工业部门和管理结构研究出许多不同的试验方法的主要原因之一。在这些方法中有许多方法，其中部分为材料试验方法，完全可以用作质量控制或开发指南。用一种试验标准所得到的结果，至多也只有有限地用来得出有关真实火情中性能的结构^[52, 53]。在这种情况下，我们必须保证环境条件充分地模拟有关火情。

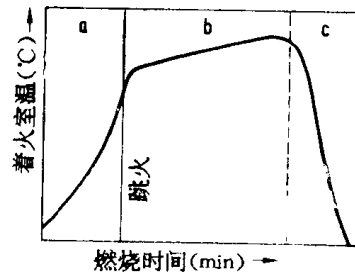


图 9-19 温度-时间燃烧分布图

a—燃烧漫延阶段；b—全部燃烧；c—火势下降

对生产、贮存和最终应用时火灾的评价肯定不同。生产中的火灾常常是由于可燃物质的数量而引起的。最终应用、运输、建筑、家具或陈设品，都对确定火灾有很大的影响。模拟自然引燃源，如香烟、火花触点和过热线，是通向适当应用和认清火灾试验的第一步。

9.4.1 通用的实验室方法

小型实验室试验，例如ASTM D-1692^[53]、氧指数^[54]、Setchkin-试验^[55]、或在某些环境下的类似试验，都可为生产质量控制提供一种试验手段。如果能够证实这些试验充分地模拟实际火情的话，那么，试验结果就只能用于火灾评价。

前面所提到的ASTM D-1692这种小型实验室试验，因1978FTC（联邦贸易委员会）的诉讼而被废弃，无其它替代标准^[56, 57]。这种试验，作为UL试验方法项目94的一部分，曾用

于测定HBF, HF-1和HF-2等级^[58]。这种实验室方法是将试样暴露到装有翼稍型的火焰分

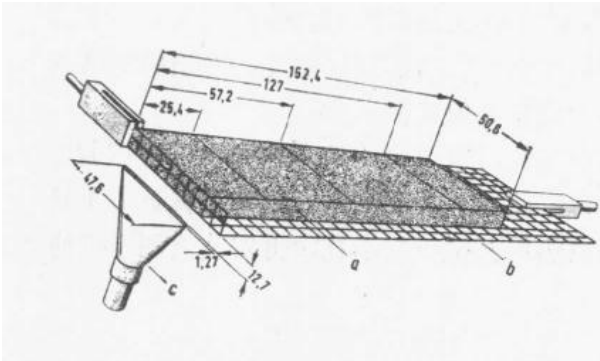


图 9-20 ASTM D-1692的试验装置
a—试样; b—支撑金属托网; c—本生灯

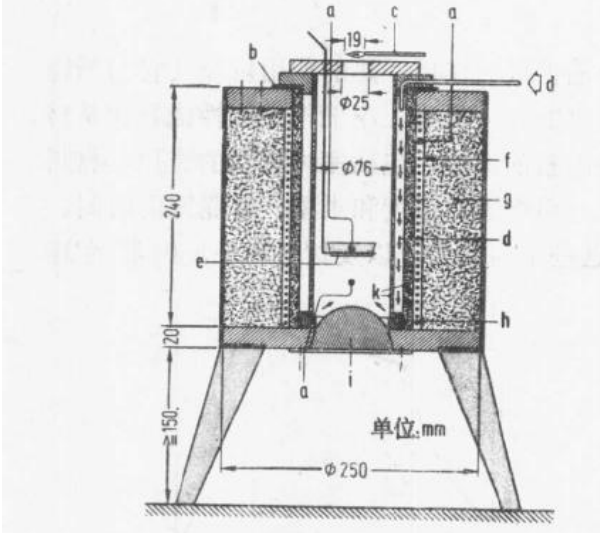


图 9-22 Stechkin试验
a—热电偶; b—石棉垫圈; c—火焰; d—空气流;
e—试样托; f—电热元件; g—绝热层; h—三个
支撑块; i—移动式盖子; k—瓷筒

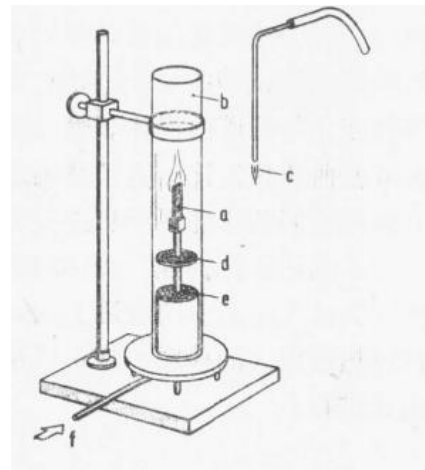


图 9-21 氧指数试验

a—试样; b—玻璃筒; c—引燃火焰; d—金属丝网;
e—玻璃球流体床; f—可调O₂/N₂混合气体

布器的本生灯火焰上, 测量燃烧速率及燃烧程度。

氧指数试验是测定维持试样燃烧所需的氧/氮浓度。测定时, 将试样垂直放置, 并从顶部点燃。这种小型实验室试验获得的结果从定义上讲不适用于得出真实火情的结论。在航天工业中发现有富氧环境。在这种情况下, 氧指数试验可用来研究低强度引燃源的引燃阶段并对此得出结论。

按照ASTM D-1929进行的Stechkin试验, 用来测定形成可燃分解产物的固体的温度。这类类似于测定液体的闪点温度^[59, 60]。引燃(FI)温度这一术语指的是用一小的气体引燃火焰测定的引燃点。自燃(SI)温度指的是气体与热炉壁接触而引燃的温度

9.4.2 采 矿 应 用

采矿应用要求满足特殊的试验标准, 因为地下救护和灭火是异常困难的。如果高膨胀性和易燃性发泡剂会增加地下起火的危险性, 就可不用这种发泡剂。例如, DIN22118所规定的隧道试验装置^[61], 可用来评价带有织物增强层的输送带, 如无烟煤矿所用输送带的火势蔓延作用。试样尺寸为1200×90mm², 水平放入实验室试验隧道内。将试样下面置于专用的丙烷灯的火焰上, 燃烧15min。将灯放在离样品前端170mm处。为满足最低试验标准, 应规定最大燃烧程度和后燃。这一试验方法标准化的根据是设在联邦德国多特蒙德市的特利蒙尼亚采矿组织所进行的一系列全尺寸试样试验。

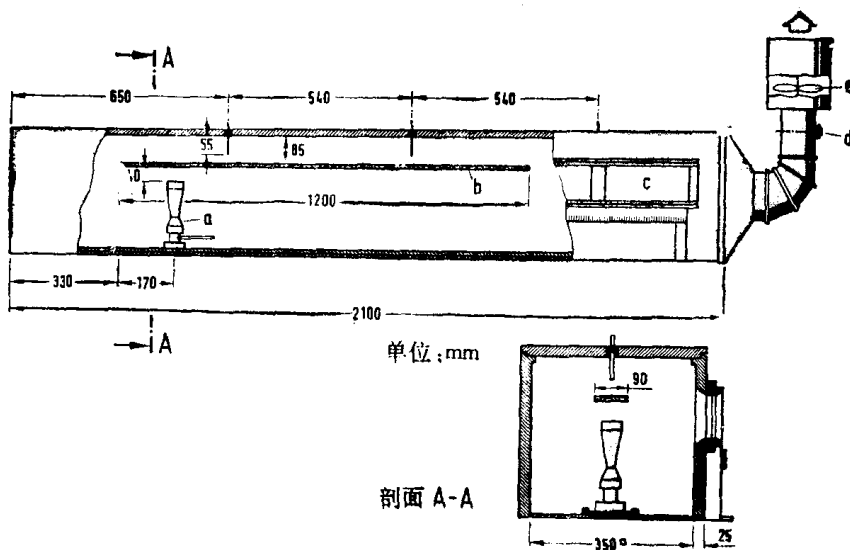


图 9-23 根据DIN22118的隧道试验装置

a—气体灯 (Franke Burner) ; b—试样; c—玻璃; d—减震器; e—排气风扇

9.4.3 电器应用

在联邦德国, 电器应用的性能要求是由VDE准则规定的^[62~64]。局部阻燃或引燃可能是由过热的电线、火花触点或电器设备的其它故障而引起的。Unclerwriter实验室有限公司, 已研究出了一些通用的防火试验方法^[65]。按照UL-94^[58], 把水平(可能的话, 也可垂直)放置的试样暴露于气体火焰源上。试验标准包括燃烧速率、燃烧距离。或在撤掉火焰之后试样本身和/或熔融材料的滴落物的继续燃烧。测定HB级使用燃烧30秒的水平试验方法。这一试验方法类似于ASTM D-635^[66]和已停止使用的ASTM D-1692。在垂直和水平试验方法中分别使用尺寸为 $127 \times 12.7 \times 6.4 \text{ mm}^3$ 和 $127 \times 12.7 \times 1.6 \text{ mm}^3$ 的棒状样品。UL-94垂直试验法也要求试样在70℃下放置7天。试样在下端点燃。把样品或熔滴材料的后燃时间用来把试样分级为VO、V1和V2。

通常用于建筑方面的ASTM E-162试验方法^[67], 常用来试验尺寸较大的房屋配电箱。对这种应用的要求在UL-94中作了概述。在这一试验中, 试样对表面火焰漫延的作用是在试样暴露于规定辐射热通量的条件下测量的。

另一种应用规定的方法是根据VDE-0471的对热电线或热接触的试验^[68, 69]。在这一方法中, 模拟了因过热的电线或接线螺钉的失效引起的潜在引燃源。通过与灼热电线的接触, 测定其绝缘性能。测定破坏点上电线温度这种试验方法, 规定在450~960℃的范围内逐步提高温度。试验标准包括点燃时间、熔滴及其后燃烧。把绝缘试样安装在可移动的装置上, 用1牛顿的力向着热电线环压挤。限定其压入深度。用微型热电偶测定电线环的确切温度。

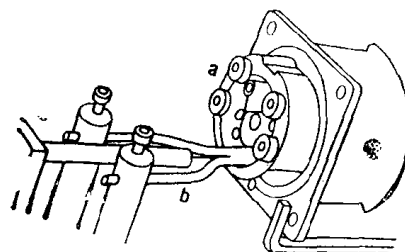


图 9-24 灼热电线试验

a—试样 (实际制品); b—灼热电线

电气设备的故障可能引起文燃, 从而导致局部着火。根据VDE-0471^[70], 这种条件使用本生喷灯发出的火焰来模拟。根据应用(例如电视机外壳、电缆等), 也可使用其它火源。

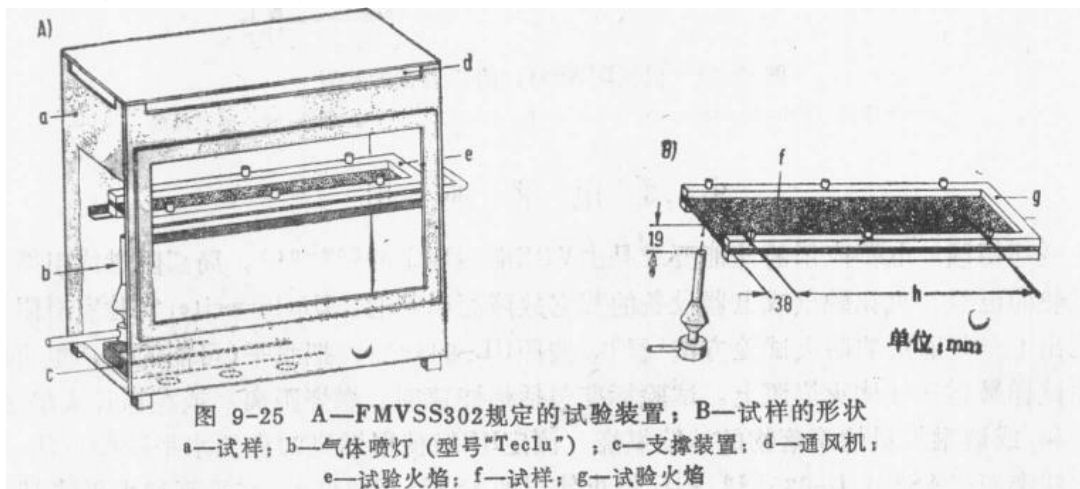
一种普遍使用的试验方法是VDE/DIN53459^[71]规定的灼热棒试验。把棒形试样用1牛顿

的力向加热到960℃的灼热棒端部对端部地挤压。试验标准规定燃烧速率和燃烧程度。

9.4.4 运输应用领域

联邦机动车安全标准 (FMVSS) 302^[72] 用作世界范围内的汽车内部件规范的基础。这一试验规定4英尺/分 (约100mm/min) 的极限燃烧速率, 并列入美国联邦公路管理局 (FHA) 的管辖之下。这一试验已在全世界被列入工业规范、国家标准, 以及国际标准^[73]。试样尺寸为356×100×dmm³ (d是试样厚度), 并支撑成水平状态。自由端放在特定的火焰上。使用实际备用材料进行试验^[74]。这些材料包括复合材料, 例如用粘合剂、火焰层合等方法制造的层合材料。关键试验标准是燃烧速率。

为了保证可能单独出口的同类产品能够满足美国法规的要求, 汽车工业部门已部分地采用了更严格的内部要求, 例如燃烧距离的限制。



适用于采购德国铁路工业所用材料的有关可燃性的规定, 列在规范手册 899/35/ I 和 II 中^[75]。决定有关可燃性、熔滴的特性, 以及烟雾密度试验方法和性能标准的一些规定, 由 DV899/35做出^[76]。

将垂直或水平放置的试样承受宽的规定火焰, 垂直状态承受3分钟, 水平状态承受2分钟。用表面破坏程度确定从B1易燃的到B4不燃的等级。熔滴特性以及用肉眼确定的烟雾特性, 又分别分为另外4个级别。对用于缓冲或垫材的复合材料进行试验。欧洲铁路管理局组织目前正在考虑有关座垫装饰品防火安全性的测定和试验的法国提案。这种方法来源于为模拟实际应用而设计的模型试验。火源是尺寸为36×27cm²的100g纸垫, 将纸垫在70℃下放置4小时, 性能标准要求试样不完全烧尽, 燃烧时间小于10分钟, 燃烧和熔滴不一起发生。

联邦航空管理局 (FAA) 的规定是适用于世界的航空运输工业。试验要求由 FAR25,853 规定^[77]。试样呈垂直、水平或成45°的角度放置, 并暴露于规定的本生灯的引燃源。试验标准包含燃烧距离, 发生熔滴和移去引燃源后的继续燃烧。这些试验要求已列入国家标准^[78]。在其他因素当中, 内部工业规范^[79]还限定烟雾密度和燃烧产物的毒性。毒性用分析透视法进行测定。燃烧产物的成分和浓度用在NBS试验小室里烟雾密度测量^[80]时所获得的气体样品进行测定。测定SO₂、CO、CO₂、HCN、HCl等的浓度。

“海洋职业合作社”的要求适用于悬挂联邦德国旗的定期远洋客轮。虽然许多方面问题都由政府间海运咨询组织 (IMCO) 做了规定, 但对可燃材料的试验方法和性能标准则留给各国国家机构确定。对于联邦德国注册的船只, 允许有限使用可燃产品, 但是, 根据 DIN

4102, 这些产品必须符合建筑B1级的要求。此外, 对相对毒性的判断必须优先考虑。通过动物实验, 试验材料的燃烧产物的相对毒性可能不会比木材或软木的燃烧产物大。为了尽量减少火势蔓延的可能性, 这些结构材料还必须用厚度不小于1mm的钢板包覆。类似的安全要求, 例如, 关于可燃绝热材料的要求, 也在英国作为M-通告^[82]的一部分作了规定。

9.4.5 家具和陈设品

没有适用于家具和陈设品的通用规定。例如, 联邦德国用于公众会议场所或商店的剧院帷幕、装饰品等的要求^[83], 总的说来还没有明确地规定。根据详细的火灾统计^[84~86], 英国正在用BS 5852^[88]的试验方法和性能标准制订一项法律^[87]。与在美国一样^[89, 90], 主要考虑是减少因香烟引燃源而引起的家庭火灾危险。在那些没有成功地通过香烟引燃和/或模拟火柴引燃条件的情况下, 家具也必须作出这样的标记。在通过一个中间过渡期后, 计划要求所有家具都要通过这一香烟引燃试验。

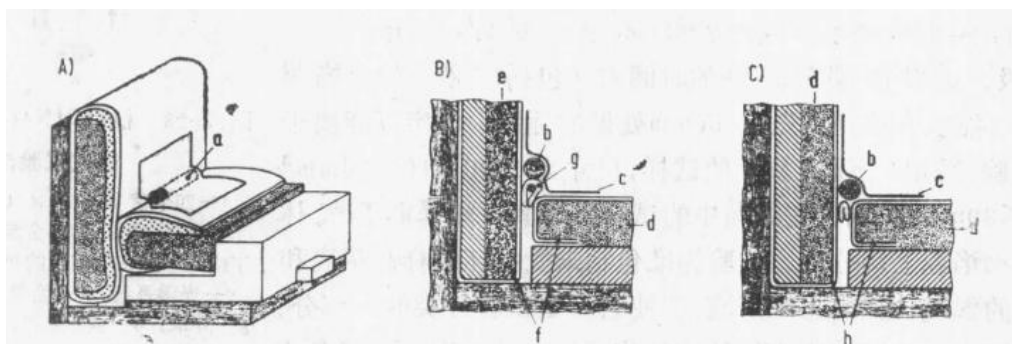


图 9-26 A—家具的香烟引燃试验; B—和C—细节剖视图
a—罩布下的香烟; b—香烟; c—罩布; d—聚氨酯软质泡沫塑料;
e—棉垫; f—装饰材料; g—包覆的串珠饰品; h—装饰材料

试验方法是根据全世界进行的许多全尺寸模型燃烧试验而制定的。除政府要求的试验外^[91, 92], 工业部门还进行了广泛的试验和试用, 以确保在统计上是正确的试验和性能标准^[93~95]。

美国还对材料规定了特殊的要求。加利福尼亚州的法规^[96]和纽约港管理局的规定^[97]就是例证。在对缓冲材料的其他要求中, 有结构的特殊试验, 例如 ASTM E162和ASTM D2843^[98]。如果缓冲材料失效, 可同时使用其上的装饰材料。

负责家具采购的英国物品服务部 (PSA) 要求利用所规定的从香烟到木笼的相应交错引燃源的试验^[99]。

9.4.6 建筑应用领域

9.4.6.1 建筑材料

建筑领域被迫遵守的规定最全面。在联邦德国火灾预防和保护的的要求包括在或通过地区法、建筑许可证和指南, 以及特定的建筑规范, 如DIN4102进行规定。类似的法规通过例如英国的建筑法规、美国的建筑规范或瑞士的消防警察指南进行颁布。根据DIN4102, 可燃的建筑材料分类为“B1, 不易燃的; B2, 一般可燃性的; 或B3, 易燃的”三个级别。这些级别都用小喷灯和大烟囱或二种试验方法进行评定。

小喷灯试验中有一垂直放置的试片, 其两端或两侧暴露于特定的引燃火焰15秒钟。为了

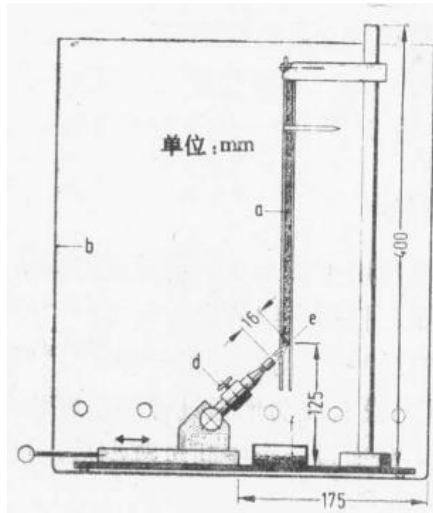


图 9-27 根据DIN4102的小喷灯试验

a—试样；b—燃烧试验箱；d—特殊的“Raende”式顶头螺母，e—支撑装置

达到 B2 级，火焰前端在 20 秒的时间内（包括 15 秒钟的火焰暴露时间）可能没有达到事先在 150mm 处做的标线。评定可能属于 B1 级的试验，采用 4 个垂直放置的试样，尺寸为 $1000 \times 190 \times d \text{ mm}^3$ （通常 $d \leq 80 \text{ mm}$ ）。放置在烟囱中的试样，以其下端暴露于气体环形喷灯火焰源上 10 分钟。试验标准包括未受损坏的样品距离和燃烧气体的温度。如果出现熔滴，即使它不是试验分类的一部分，也应记录下来。为了获得必需的建筑许可证，这种观测可能是需要的。

为了把复合材料分级成 B1、B2 和 B3 级，正在研究强化试验方法和性能标准。

地板覆层材料的 B1 级性能评价，采用临界辐射通量试验和改进的小喷灯试验这两种方法。为了达到使用这种改进的试验方法进行 B2 级评定，需要增加 30 秒时间。临界辐射通量试验（图 9-29）是测量水平放置试样的火焰蔓延作用。把样品暴露于不同强度的辐射能通量。

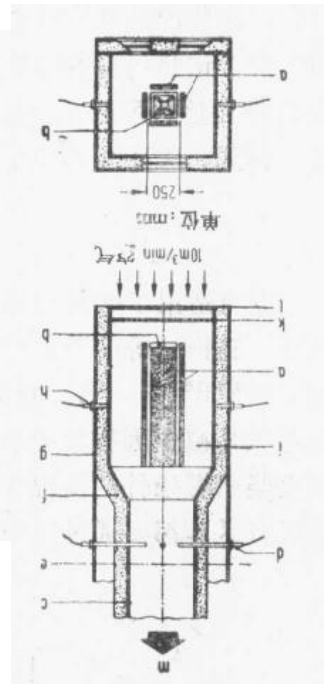
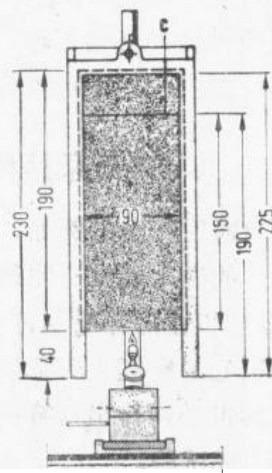


图 9-28 根据DIN4102的烟囱式试验法

a—四个试样， $190 \times 1000 \text{ mm}^2$ ；
b—气体喷灯；c—金属片，
内罩；d—在烟囱上的热电偶；
e—光学系统；f—绝缘层；
g—外罩；h—测定壁温的热电偶；
i—燃烧烟囱；k—金属网；
l—带孔的气流调节器

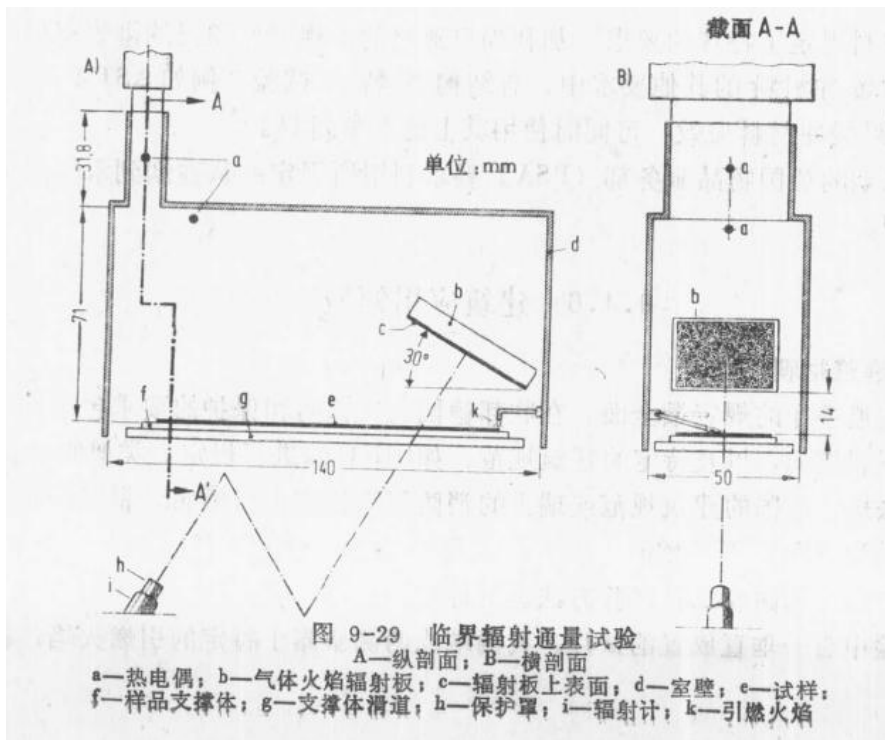


图 9-29 临界辐射通量试验

A—纵剖面；B—横剖面
a—热电偶；b—气体火焰辐射板；c—辐射板上表面；d—室壁；e—试样；
f—样品支撑体；g—支撑体滑道；h—保护罩；i—辐射计；k—引燃火焰

火焰可能不会增强而超过 $0.45\text{W}/\text{cm}^2$ 的暴露极限。这种所谓“临界限度”用镶木地板进行测定。

已经证明，确定各国试验方法^[100]的结果之间的关系是困难的。因此，国际标准组织(ISO) TC92的专家们已开始进行研究新的试验方法，以便单独地测定引燃性、火焰蔓延、热释放速率和其它与燃烧有关的参数^[101~104]。

世界各国的研究工作，将通过使用应用模型试验和法规继续找出实验室试验与真实着火之间的关系^[105]。这些研究规划的实例是Mutual工厂进行的墙角试验规划^[106]和TNO进行的波纹金属屋顶板实验^[107,108]。墙角试验已被用来测量硬质泡沫材料暴露于木笼猛烈燃烧时的燃烧性质。

9.4.6.2 建筑构件和特殊建筑物

构成封闭空间的建筑物的耐燃性能，用跳火现象，即燃烧从火源室向毗邻室漫延现象进行测定。燃烧通过构成封闭空间的构件，例如墙壁、天花板和门的足够高的耐燃性能加以抑制。为了正确地进行分级，必须保证建筑物的构件，例如电缆、水管线或其它管道的通孔，以及接合元件不会形成使火焰通过的薄弱环节。为了恰当地评价建筑构件的防火性能，用DIN4102确定的标准时间-温度的特性曲线(ETK)，测定其与板材热负荷有关的性能。这种特性曲线已被各国国家标准和ISO834所采纳^[109]。把建筑构件按其使用相同的形状组装成墙壁式或天花板式试验燃烧炉。然后将这些构件进行标准时间-温度暴露，暴露时间与所要求的级别相适应。如不出现烧透，保存结构的完整性，且温度梯度保持在规定的极限范围之内，就认为是试验合格。在联邦德国，特殊建筑物如栏杆，由于其着火危险性较小，因此耐燃性能要求较低。这种较低的试验条件基本上是按照DIN1402第3节所确定的改进了的(平坦化的)标准曲线。

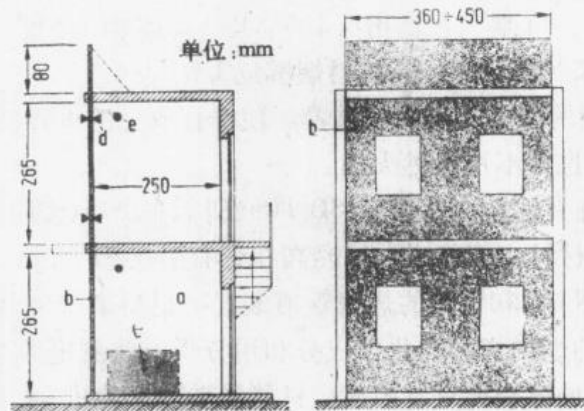


图 9-31 表面材料试验台示意图

a—燃烧炉；b—表面材料；c—燃料；
d—壁厚；e—热电偶的位置

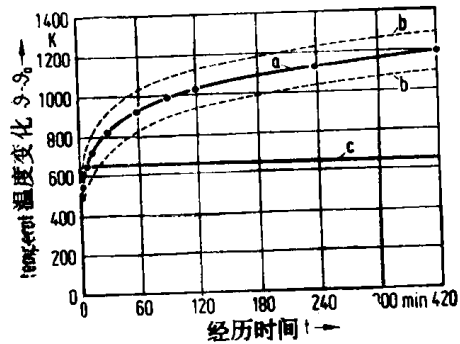


图 9-30 根据DIN4102测定的
时间-温度特性曲线(ETK)

a—ETK曲线；b—允许偏差；c—改进了的(平坦化的)
ETK曲线；d—燃烧室温度(K)；e—试验开
始时的样品温度(K)

为了单个评价栏杆构件的耐燃性能，可用目前用于表面材料试验所用的试验装置进行应用式模型试验^[110]。对屋顶要进行外火源和辐射热引起的燃烧漫延性能评价。根据DIN4102第7节^[111]，火源是600g木材刨花。试验应在屋顶倾斜 15° 和 30° 的情况下进行。既不烧穿，又无不可接受的火势漫延，才算合乎性能标准。荷兰的同类试验则由NEN3883标准加以规定。

为了对金属屋顶结构的耐燃性能进行恰当的评价，曾进行了一些模型燃烧试验研究^[112]。如图9-32所示，TNO所进行的实验表明，绝热材料的耐燃性能等级是影响火焰沿屋顶向毗邻房间漫延的主要因素。

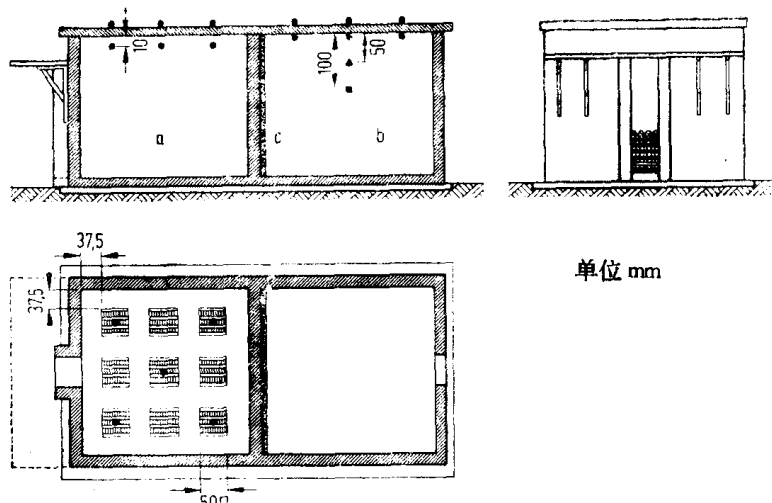


图 9-32 试验建筑：带有波纹金属结构的模型燃烧试验

a—带有燃料的燃烧室；b—测试室；c—隔板

9.4.7 其它与燃烧有关的因素

在任何燃烧中，都会形成液态、固态和气态的燃烧产物。目前还没有关于毒性和烟雾密度的普遍实行的正式法规。对于不燃烧级的建材(A2级)，是根据“专家意见”判定的。烟雾密度测量用XP-2试验箱^[114]和DIN的热裂解装置进行^[115]。把XP-2试验箱(ASTM D2843)中的试样放在金属网上进行引燃。燃烧产物的成形会引起水平光束强度衰减，如图9-33所示。根据DIN 53436，使条状试样在燃烧管内的空气中分解。同样使用光电系统来测量与试验温度的关系。

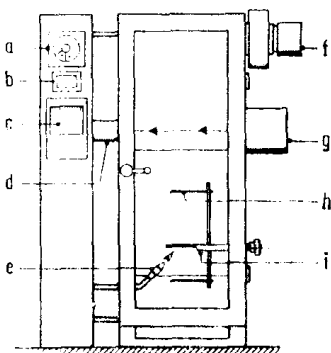


图 9-33 XP-2试验箱

a—吸收记录仪；b—计时器；c—记录仪；
d—光度计；e—喷灯；f—排气孔；g—光源；
h—不锈钢网；i—样品夹具

在瑞士，使用类似于XP-2试验箱的装置，来判断可燃建筑材料烟雾危害性^[116]。

世界航空工业使用国家标准局(NBS)研制的烟雾密度测量装置。使垂直放置的试样经受 $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 辐射热通量照射。这一试验可使用也可不用引燃火焰。

测定垂直放置的测量系统的光束衰减，一种有前途的发展是ISO TC92研制出的ISO烟雾箱^[104]。这种方法的优点之一是也能试验复合材料。烟雾浓度的提高在带有引燃源的 $0\sim 5\text{W}/\text{cm}^2$ 的辐射能通量存在情况下测量。根据DIN 53436设计的燃烧管道装置，也用来产生用于动物实验的燃烧产物。毒理学家认为所测定的燃烧产物的化学成分和用分析方法测定的浓度都不足以测定急性毒性^[117~119]。可能附加的协合或对抗效应，只能用动物实验进行测定。但是，这样一些研究和评价只能使用代表实际火情所产生的燃烧产物成分进行。燃烧管装置是用可移动的环形电炉加热的石英管。环形电炉均匀地以与空气流相反的方向移动。试样上的热负荷用 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 的试验温度来测定。使用逆向空气流的原因是保证试样在试验期间具有均匀的热条件。

燃烧产物的腐蚀性已经用各种方法^[120,121]按实际燃烧损坏，以及大规模的实验进行了研究。电绝缘性能已经用燃烧管装置进行了研究^[120,121]，以便提供标准化工作所需要

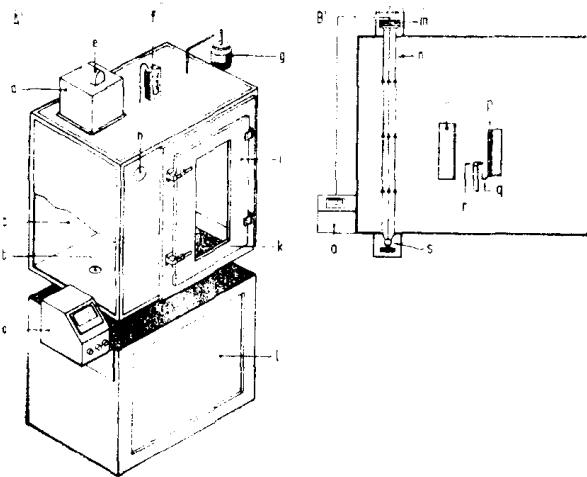


图 9-34 NBS“烟雾密度”试验箱

A—设备 a—光度计；b—光学系统的地板窗；
c—试验箱；d—光电倍增管外罩；e—百叶窗；
f—压力表；g—压力调节器；h—排气控制器；
i—带窗的门；k—防护部件；l—控制箱
B—测量系统 a—光度计；m—光检测器；n—光束；
o—辐射器；p—试样；q—槽；r—喷灯；s—光源

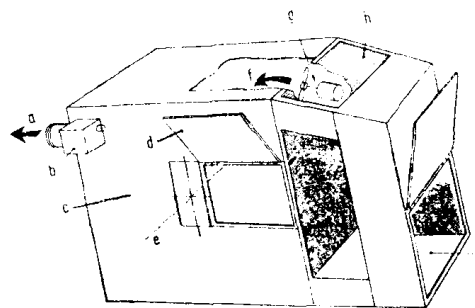


图 9-35 ISO烟雾箱

a—通往排气风扇；b—排气瓣阀；c—试验箱；
d—清扫用的活动盖板；e—光测量系统的光轴；
f—空气流；g—扰动风扇；
h—防暴金属片；i—分解箱

的数据。VDE0472草案第813部分提供了测定电源火灾所产生的燃烧产物腐蚀性所需的有关试验方法和性能标准的数据^[122]。

参 考 文 献

1. David, D. J., H. P. Staley: Analytical of the Polyurethanes Chemistry, in High Polymers, Vol. XVI. New York, Wiley Interscience, 1969.
2. Geiss, E.: Die Parameter der Dünnschichtchromatographie. Braunschweig, Vieweg-Verlag, 1972.
3. Stahl, E.: Dünnschichtchromatographie. Berlin, Springer-Verlag, 1967.
4. Kaiser, R.: Chromatographie in der Gasphase, I, II, III, IV, Hochschultaschenbücher. Mannheim, Bibliographisches Institut, 1969.
5. Stevens, P.: Characterization and Analysis of Polymers by Gas Chromatography, New York, London, Marcel Dekker, 1969.
6. May, R. W., E. F. Pearson, D. Scothern: Pyrolysis Gas Chromatography. London, The Chemical Society, 1977.
7. Rodel, W., G. Woln: Grundlagen der Gaschromatographie. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1979.
8. Krauß, G. J., G. Krauß: Experimente zur Gaschromatographie. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1979.
9. Günzler, H., H. Böck: IR-Spektroskopie. Weinheim, Verlag Chemie, 1975.
10. Colthup, N. B., I. H. Daly, S. E. Wiberley: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York, Academic Press, 1975.
11. Harris, R. K., K. J. Packes: Europ. Spectr. News 21 (1978) 37.
12. Gnauck, R.: Plaste Kautsch. 22 (1975) 795.
13. Schröder, E., J. Franz, E. Hagen: Ausgewählte Methoden zur Plastaalytik. Berlin, Akademie Verlag, 1976.
14. Groß, D.: Kautsch. Gum. Kunstst. 6 (1974) 225.
15. Fijolka, P., R. Gnauck, G. Schulz: Plaste Kautsch. 19 (1972) 751.
16. Draft DIN Standard 53521, Sect. 9 (1978).
17. Chokki, Y., et al.: Makromol. Chem. 153 (1972) 189.
18. Dawson, B., S. Hopkins, P. R. Sewell: J. Appl. Polym. Sci. 14 (1970) 35.
19. Braun, D., E. Mai: Kunststoffe 58 (1968) 637.
20. Kubitz, K. N.: Anal. Chem. 29 (1957) 814.
21. Keller, J., K. L. Dunlop, R. L. Sandridge: Anal. Chem. 46 (1974) 1845.
22. Feigl, F.: Spot Test in Organic Analysis. 5th Edition. New York, Elsevier Van Nostrand, 1956.
23. Hekeler, W.: Kunststoffe 58 (1968) 365.

24. Ehrenstein, G. W.: Polymer-Werkstoffe. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1978.
25. Wunderlich, B.: Macromolecular Physics, Vol. 1-3, New York, London, Academic Press, 1980.
26. Treloar, L. R. G.: The Physics of Rubber Elasticity. Oxford, The Clarendon Press, 1967.
27. Bonart, R.: J. Macromol. Sci., Phys. 10 (1974) 177, 345.
28. Blackwell, J.: Polymer 20 (1979) 13.
29. Schwantz, K.: Diss. TH Aachen, 1974.
30. Mikira, K., T. Ohsawa, A. Nakayama: Kolloid Z. 222 (1968) 135
31. Ko, W. L.: J. Cell. Plast. 1 (1965) 45.
32. Gent, A. N., A. G. Thomas: J. Appl. Polym. Sci. 1 (1959) 354.
33. Remington, W. H., R. Pariser: Rubber World 138 (1958) 261.
34. Oberbach, K.: Diss., TH Aachen (1965).
35. Schmidt, W., J. Hoffmann: Verpack.-Rdsch. 2 (1965) 9.
36. Rusch, K. C.: J. Cell. Plast. 7 (1971) 78.
37. McIntyre, A., G. E. Anderson: Eur. J. Cell. Plast. 1 (1978) 153.
38. Oberbach, K.: Kunststofftechnik 8 (1969) 231.
39. Oberbach, K.: Kunststoffe 59 (1969) 37.
40. Paffrath, H. W.: Kautsch. Gummi, Kunstst. 20 (1967) 513.
41. Schmidt, W.: Kunststoffe 53 (1963) 413.
42. Bull, G. W., W. G. Healey, J. B. Partington: Eur. J. Cell. Plast. 1 (1978) 50.
43. Zehendner, H.: Isolierung (1978) No. 4.
44. Oberbach, K.: Kautsch. Gummi, Kunstst. 32 (1979) 976.
45. Hoffmann, J.: Meßtechnische Briefe 14 (1978) 29.
46. Helling, J.: VDI-Z. 109 (1967) No. 12, 15.
47. Klinger, F.: ATZ 73 (1971) 85.
48. Dupuis, H., H. A. Broicher: ATZ 68 (1966) 1.
49. Ick, J., H. M. Rothermel, H. G. Hauptmann: J. Cell. Plast. 12 (1976) 177.
50. Becker, W., in J. Troitzsch: Brandverhalten von Kunststoffen. München, Wien, Carl Hanser Verlag, 1982, G. Schreyer: Konstruieren mit Kunststoffen. München, Wien, Carl Hanser Verlag, 1972.
51. Prager, F. H.: Kunstst. Bau 13 (1978) No. 2, 45.
52. DIN Standard 75200, Bestimmung des Brennverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeuginnenausstattung.
53. ASTM Standard D 1692, Standard Method of Test for Flammability of Plastic Sheet and Cellular Plastics.
54. ASTM Standard D 2863-76, Standard Method for Test of Flammability using the Oxygen Index Method.
55. ASTM Standard D 1926, Ignition Properties of Plastics.
56. Federal Trade Commission (FTC), File No. 732 3040, Agreement Containing Consent Order to Cease and Desist.
57. FTC Proposed Trade Regulation Rule Concerning Disclosure of Combustion Characteristics in the Marketing and Certification of Cellular Plastics Products, 39 Fed. Reg. 28 292, Aug. 6, 1974, 40 Fed. Reg. 30 842, July 23, 1975.
58. UL Subject 94, Test for Flammability of Plastic Materials.
59. DIN Standard 51755, Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Tiegel nach Abel-Pensky.
60. DIN Standard 53213, Flammpunktbestimmung im geschlossenen Tiegel.
61. DIN Standard E 22118, Fördergurte mit Textileinlagen für den Steinkohlebergbau unter Tage.
62. VDE 0472, Leitsätze für die Durchführung von Prüfungen an isolierten Leitungen: Sect. 814, Funktionserhalt bei Flammeinwirkung.
63. VDE 0860, Bestimmung für netzbetriebene Flammwidrigkeit.
64. VDE 0304, Bestimmungen für Prüfverfahren zur Beurteilung des thermischen Verhaltens fester Isolierstoffe: Brandverhalten.
65. UL 1416, Overcurrent and Overtemperature Protection for Radio und Television Type Appliances.
66. ASTM D 635, Standard Method of Test for Flammability of Selfsupporting Plastics.
67. ASTM E 162, Standard Method of Test for Surface Flammability of Materials Using a Radiant Head Energy Source.
68. VDE 0471/DIN 57471, Sect. 2, Glühdrahtprüfung.
69. VDE 0471/DIN 57471, Sect. 3, Entwurf Glühkontaktprüfung.
70. VDE 0471/DIN 57471, Sect. 5, Prüfung mit Flammen.
71. DIN Standard 53459, Beurteilung des Verhaltens während und nach Berührung mit einem Glühstab.
72. Federal Motor Vehicle Safety Standard (FMVSS) 302 - Test Procedure and Specimen Preparation, Docket 3-3, Notice 6: Fed. Reg. 38, No. 95, May 17, 1973.
73. ISO R 3795, Road Vehicles - Determination of Burning Behaviour of Interior Materials for Motor Vehicles.
74. FMVSS 302, Notice 7: Proposed Covered Component, Fed. Reg. 38, No. 133, July 12, 1973.
75. DV 899/35/I, Merkbuch A für Bauwerke, und DV 899/35/II, Merkbuch B für Fahrzeuge, Behälter und Container.

76. DV 899/35, Merkblatt der Deutschen Bundesbahn für die Prüfung des Brandverhaltens fester Stoffe.
77. Federal Air Regulation FAR, Part 25: Fed. Reg. 34 No. 135, 12. 8. 1969, Fed. Reg. 37, No. 37, 24. 2. 1972.
78. Luftfahrt-Tauglichkeitsvorschriften: LTV 001500 Brandverhalten von Luftfahrtwerkstoffen.
79. Airbus Technical Specification, ATS 1000.01.
80. ASTM-STP 422.
81. DIN Standard 4102, Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen.
82. Merchant Shipping Notice M 592, Board of Trade, Marine Div., 1970.
83. VFDB Vorbeugender Brandschutz. Wiesbaden, Verlag Kultur und Wissen, GmbH, 1982.
84. Chandler, S. E.: The Incidence of Residential Fires in London – The Effect of Housing and Other Social Factors. BRE Information Paper IP 20/79, Aug. 1979.
85. Chandler, S. E.: Some Trends in Furniture Fires in Domestic Premises. – BRE-CP 66/76.
86. Chandler, S. E., R. Baldwin: Fire and Materials 1 (1976) 76.
87. The Upholstered Furniture (Safety) Regulation 1980 – Consumer Protection.
88. BS 5852, Part 1, 1979, Fire Tests for Furniture.
89. PPF-6-1974: Proposed Standard for the Flammability of Upholstered Furniture.
90. Berl, W. G., B. M. Halpin: Fire J. (1979) 105.
91. Palmer, K. N., K. T. Paul, W. Taylor: Fire Hazards of Plastics in Furniture and Furnishings – Characteristics of the Burning. BRE-CP 3/75, Jan. 1975.
92. Palmer, K. N., W. Taylor, K. T. Paul: Fire Hazards of Plastics in Furniture and Furnishings: Fully Furnished Rooms. BRE-CP 21/76, Feb. 1976.
93. Wilson, W. J.: Large Scale Fire Tests. SPI – 4th Ann. Combustion Symp., 1975.
94. Prager, F. H.: Untersuchungen zum Brandverhalten von Polstermöbeln, 5. Int. Brandschutzseminar. Karlsruhe, 1976.
95. Marchant, R. P.: The Ignitibility of Upholstery by Smokers Materials, FIRA, UK, 1977.
96. State of California, Techn. Inf. Bulletins No. 116 and 117.
97. The New York Port Authority, Specifications Governing the Flammability of Upholstery Materials and Plastics Furniture.
98. ASTM D-2843: Measuring the Density of Smoke from the Burning or Decomposition.
99. DOE/PSA: Fire Retardant Specifications.
100. Enmons, H. W.: Fire Res. Abstr. and Rev. 10 (1968) 133.
101. ISO TR 3814: The Development of Tests for Measuring "Reaction to Fire" of Building Materials.
102. ISO DP 5657: Ignitibility of Building Materials.
103. ISO DP 5658: Spread of Flame Test.
104. ISO DP 5659: Smoke Generated by Solid Materials.
105. ISO TR 6585: Fire Hazards and the Design and Use of Fire Tests.
106. Factory Mutual Research Corp. A Fire Study of Rigid Cellular Plastic Materials for Insulated Wall and Roof/Ceiling Constructions, Project 22000.
107. Zorgman, H.: Behaviour of Insulated Steel Roofs in Fully Developed Fires, 5. Int. Brandschutzseminar. Karlsruhe, 1976.
108. Prager, F. H., H. Zörgmann: Kunstst. Bau 14 (1979) Vol. 2, 4.
109. ISO Standard 834, Fire Resistance Tests – Elements of Building Construction.
110. Klöker, W., H. Niesel, F. H. Prager, H. W. Schiffer, O. Bökenkamp, H. E. Klingelhöfer: Kunststoffe 67 (1977) 438.
111. DIN Standard 4102, Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen, Sect. 7.
112. NEN 3883: Assessment of the Hazard to Roofs of Flying Brands.
113. Kunstst. Bau 14 (1979) Vol. 2, 51.
114. ASTM D 2843: Measuring the Density of Smoke from the Burning or Decomposition of Plastics.
115. DIN Standard 53436/37: Verschmelungsapparat und Rauchdichtemessung.
116. Brandverhütungsdienst Zürich/Schweiz: Wegleitung für Polizeivorschriften.
117. ISO TR 6543: The Development of Tests for Measuring Toxic Hazards in Fire.
118. Kimmerle, G.: J. F. F. Comp. Tox. 1 (1974).
119. Oettel, H., H. Hoffmann: Z VFDB 3 (1968) 79.
120. Locher, F. W., S. Sprung: Beton (1970) Vol. 2, 63, Vol. 3, 99.
121. Hammer, Chr., K. Fischer: Beton (1971), Vol. 9.
122. VDE Draft 0472, Sect. 813: Prüfung von Kabeln und isolierten Leitungen – Korrosivität von Brandgasen.

第十章 聚氨酯油漆和涂料

10.1 油漆和涂料

聚氨酯产品在供油漆和涂料配方使用的多种漆料中占有特殊地位,其中有许多聚氨酯产品是通过一定的化学反应在基材上成膜和硫化的。因此,聚氨酯涂料通常按反应型涂料分类。

由于异氰酸酯基团的反应多种多样以及其活性很高(内能),所以对油漆和涂料配方中使用的多异氰酸酯的研究实质上是对聚氨酯化学研究的一种自然的扩展。在涂料领域中,“多异氰酸酯”这个术语通常用于描述每个分子中含有两个以上NCO基团的加合物。这种加合物通常由低分子量的二异氰酸酯制备(见3.3.2)。

1955年,由于采用了TDI-三羟甲基丙烷加合物作为异氰酸酯的一个组分,因而使这种研究工作迈出了重要的一步。在发展高功能聚氨酯涂料方面的决定性突破是开发了以一种六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为基的脂族(因此是光稳定的)多异氰酸酯。这种类型树脂的首批产品已于1961年进入市场。由于现今在“聚氨酯油漆”的名目下开发的和所包含的产品数量大和品种多,所以有必要对主要产品进行系统分类。

①双组分体系,这种体系中的漆料是由一种多元醇和一种多异氰酸酯组成的;

②单组分体系,这种体系中的漆料是一种通过空气中湿气反应而干燥和硬化(湿气硫化)的多异氰酸酯;

③单组分体系,这种体系中的漆料含有一种多元醇和一种封端的多异氰酸酯。成膜反应是通过一种多元醇与因加热并“分解”出封端剂而再生的多异氰酸酯相反应而发生的,也可利用只通过物理干燥(溶剂蒸发)方法而形成弹性涂层的全反应型聚氨酯树脂。

在这个领域中还包括通过氧化交联原理进行硫化的聚氨酯改性的醇酸树脂和干性油树脂以及目前在极力开发的各种聚氨酯水分散体^[1]。

①型和②型树脂的突出特点是在室温下硫化。所得涂层的综合性能常常是烘制涂层所不及的。这一点在目前具有很重要的经济性,随着烘制涂层所需能源成本的提高,今后将更是如此。有关聚氨酯涂料的详细内容可以参阅参考文献[2~4]。

10.1.1 含溶剂的室温硫化的反应型涂料

10.1.1.1 双组分聚氨酯涂料

组成 双组分聚氨酯涂料的基本组分原则上与其他溶剂基涂料体系的组分相似:漆料、溶剂、颜料和填料。与普通的单组分涂料相比,双组分聚氨酯的漆料主体成分(即多元醇和多异氰酸酯组分)必须单独贮存。最简单、最通用的制备方法是配制除多异氰酸酯外包括所有组分的“主体漆料”,多异氰酸酯组分则单独包装,只有在使用之前才将其与“主体漆料”混合。

双组分油漆的更详细的配方列于表10-1。漆料的选择主要取决于对涂料性质的要求(见

10.1.1.5)。

表 10-1 双组分涂料的基本成分① (重量 %)

	A	B
多元醇	20	20
添加剂	3	1
溶剂	57	35
颜料/填料	—	25
多异氰酸酯	20	19

①表中,A为清洁的木板涂料; B为着色的罩面涂料。

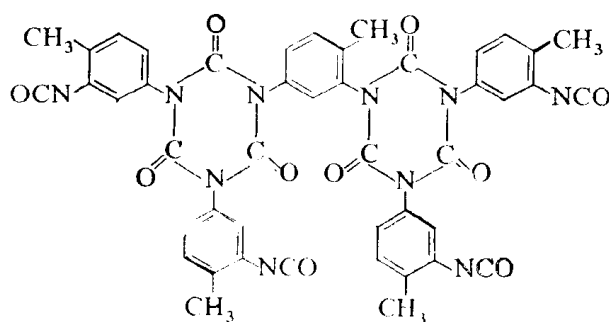
适用的溶剂为酯类、酮类和醚酯类等极性溶剂(无水和无醇)。甲苯和二甲苯之类的芳族溶剂以及富芳族石油馏出物也可以用于混合溶剂中。液态的、特别是低粘度的多元醇和多异氰酸酯使之大量地减少溶剂的用量成为可能。这些高固体含量体系^[5]主要用于制品的罩面涂覆。由于颜料和填料可能与NCO基团发生反应,或者可能影响NCO和OH的反应,所以颜料和填料的选择受到一定的限制。氧化锌、红铅、铬绿以及某种氧化铁就是这种情况。各种有机颜料也可能影响聚氨酯的形成。事实上,大多数颜料和填料对异氰酸酯基团是化学惰性的,但是还要注意采用适当的颜料和填料的组合进行配制,这样一般是没有问题的。

多异氰酸酯 原则上说,在聚氨酯涂料领域中一切商品化二异氰酸酯都是重要的。然而,高分子量的二异氰酸酯衍生物在涂料工业中已获得了重要地位。因为从工业卫生观点考虑,高分子量的二异氰酸酯比单体二异氰酸酯更为安全。除MDI之外,表10-2列出的单体二异氰酸酯都要作进一步的改性。为了获得高分子量的衍生物,采用了各种加工方法:制备加合物(采用对多元醇化学计量过量的异氰酸酯)、由二异氰酸酯制造缩二脲以及由二异氰酸酯三聚化形成异氰尿酸酯(见2.3.3.2)。

表 10-2 作为涂料工业中生产多异氰酸酯原料的具有重要工业价值的二异氰酸酯

甲苯二异氰酸酯 (2,4和/或2,4/2,6-甲苯二异氰酸酯)	TDI
4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯	MDI
六亚甲基二异氰酸酯	HDI
异佛尔酮二异氰酸酯	IPDI

TDI也可以通过聚合作用转化成高分子量的多异氰酸酯(形成异氰尿酸酯环)。



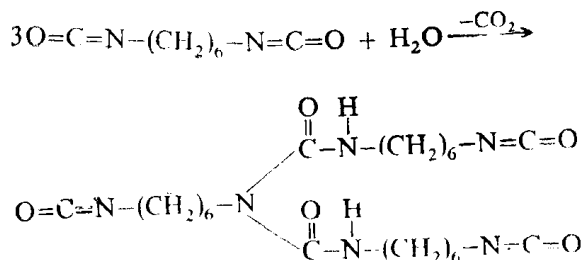
结构 1

异氰尿酸酯型多异氰酸酯可用各种二异氰酸酯制造。由TDI和HDI混合而成的多异氰尿酸酯在市场上也占有了一席之地。

通过HDI与水反应，可以制备含缩二脲基团的高分子量多异氰酸酯。由于这种产品是纯脂族的多异氰酸酯，所以对涂料工业特别重要。

也可以生产以IPDI为基的类似的衍生物^[6]。

最后，MDI及其较高分子量的齐聚物在涂料领域中也很重要。由于MDI及其齐聚物在环境温度下具有较低的蒸汽压，所以这些产品用作无溶剂涂料时不必作进一步的改性（见10.1.5）。



结构式 2

除许多生产厂家提供的上述类型的多异氰酸酯外，还有大量的其他二异氰酸酯。这些异氰酸酯是4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H₁₂MDI)、三甲基-六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯(HTDI)、二甲苯二异氰酸酯(XDI)、2,6-二异氰酸基己酸甲酯(LDIM)和二聚二异氰酸酯(DDI)。但是，到目前为止用这些二异氰酸酯作为聚氨酯原料还没有很重要的市场。

涂料领域中应用的典型的多异氰酸酯虽然通常是液态的，但是却具有明显的树脂的特性。多异氰酸酯按50~80%的溶液供应，NCO含量8~22%（按固体含量计）。

虽然多元醇组分对聚氨酯涂料的性能也有很重要的影响，但主要还是决定于多异氰酸酯。芳族多异氰酸酯为基的聚氨酯涂料和脂族多异氰酸酯为基的聚氨酯涂料性能上的固有差异对涂料工业特别重要。芳族多异氰酸酯为基的涂料在连续的光照下有变黄的倾向，并且在天候的作用下很快地失去光泽；相反，脂族多异氰酸酯为基的涂料对光是稳定的，并且具有优良的耐天候性（见10.1.1.5）。多异氰酸酯的不同反应性（见第二章）在实际使用中也是很重要的，因为涂层的干燥时间和完全硫化主要取决于所使用的异氰酸酯的类型。芳族多异氰酸酯为基的涂料通常比脂族型涂料干燥得更快些。

多元醇 常用作多异氰酸酯共反应物的三种不同类型的含羟基聚合物是：

聚酯、聚醚和丙烯酸树脂。

聚酯型多元醇 除典型线性的和支化的聚酯（见2.3）外，在这些应用中也使用分子量在500~5000之间变化的油改性的聚酯^[7]。

聚醚型多元醇（见3.1.1）最好采用分子量在1000~2000之间的线性的或轻度支化的聚醚。与聚酯型多元醇相比，聚醚型多元醇更耐水解；然而耐氧化降解的性能较差。

在70年代初，含羟基基团的丙烯酸树脂开始用作多异氰酸酯共反应物。与当时所用的聚氨酯涂料相比，这种树脂的物理干燥速度快、耐天候性能好，所以很快就为市场所接受。另外一个重要因素是这种树脂的羟基含量较低，从而减少了异氰酸酯的用量^[8,9]。

涂料领域中应用的典型聚醚自然是几乎毫无例外的都是液态的。支化的聚酯都是树脂状材料，其硬度范围由软到硬，甚至是脆性的。然而，线性的和轻微支化的聚酯通常是较软的

和液态的。聚丙烯酸酯往往是很硬的树脂。

涂料领域中使用的多元醇的羟基含量按固体含量计一般在1~12%的范围之内。

具有反应性羟基的其他产品 含有仲羟基基团（用于形成氨基甲酸酯）的环氧树脂具有重要的工业价值。

一些特种硅酮树脂尤其适合于生产热稳定（温度可达180℃）的聚氨酯涂料。乙烯基聚合物单独的或与其他多元醇混合也同样适于作多异氰酸酯的共反应物。含羟基基团的植物油，特别是蓖麻油也同样适用。

煤焦油含有大量的具有“活泼氢”的基团，因此能与多异氰酸酯反应^[10]。

其他的共反应物包括聚氯乙烯（PVC）共聚物、纤维素酯和某些聚酮树脂^[11]。

添加剂 为了调节液体涂料的性能（流变性、颜料分散性、逸气性和流动性）以及硫化后涂层的性能（光泽性、表面效果、滑移性等），在成品油漆中通常使用少量的添加剂。这也适用于聚氨酯涂料，现有的某些添加剂特别适合于这类涂料。为了缩短干燥和完全硫化的时间，可以用各种催化剂来加速NCO/OH反应。对脂族多异氰酸酯，这种促进剂常常是必需的。一般采用的是有机锌化合物、有机锡化合物和叔胺类。

组分的选择 多元醇与多异氰酸酯的混合比取决于各种原材料中反应性基团的含量。计算当量用作聚氨酯涂料配方的基础。假设每个OH基团都将与一个NCO基团反应。根据这种假设就可推算出混合比。为在具体的应用中获得最佳的性能，最好根据经验确定所需要的多异氰酸酯的数量。在实践中，很少是按精确的化学计量的比例计算用量的。

共反应物的支化程度、反应性基团的含量以及原料的物理形态都影响涂料的配方和涂料的最终性能。由此可见，两种软的共反应物组成的涂膜比两种脆而硬的树脂组成的涂膜具有更大的柔性。

一般说来，增加多元醇中羟基的含量就可获得较硬的更耐化学品的涂膜。换言之，羟基含量低的多元醇提供的涂膜柔性更大。由特定的多元醇获得的涂膜的机械性能也可以通过变更多异氰酸酯的用量而加以调节。当NCO/OH之比小于1时，涂膜具有较高的柔性，然而其耐溶剂性和耐化学品性却较差。反之，当NCO基团过量（NCO/OH>1）时，则可获得较硬的、更耐化学品的涂膜^[12]。

10.1.1.2 单组分聚氨酯涂料的配方

组成 以MDI、TDI或HDI为基的可溶性预聚体已经获得了重要的商业价值。这些预聚体与空气中的湿气反应生成高分子量的聚脲，并由此在基材上形成硫化的薄膜。

涂料工业中使用的预聚体有两个来源：

①由原料供应者直接提供成品；

②涂料供应者自行由多异氰酸酯和多元醇进行现场配制。

按固体树脂计算，NCO基团的含量一般在3~16%。就配方和性能而言，单组分聚氨酯涂料在很大程度上可与双组分聚氨酯体系的涂料相比；因此，在两种体系的配方中应当使用相同的溶剂、颜料、填充料和添加剂。

添加剂 预聚体因其有活性的NCO基团而对湿气非常敏感，因此影响了贮存的稳定性。与水反应导致分子量增加和聚合物可溶性降低，造成油漆凝胶。

所以应当强调，在单组分涂料中必需选用无水材料。通常，颜料和填充料可能偶尔含有湿气，因此必须与特种脱水添加剂一起使用。颜料与单异氰酸酯的脱水已经有过介绍^[13]；特种添加剂可在市场购买。利用铝硅酸钠型粉末状分子筛（Zeolith）也可以达到脱水的目的。

通过水解反应可以脱水的原酸酯也具有实际的重要性^[14]。这些产品也适合单组分涂料配方的长期稳定化。

脂族预聚体一般含有作为促干剂的金属催化剂。

10.1.1.3 制造

涂料工业采用标准化技术制造单组分和双组分聚氨酯涂料。

对于生产无色清漆，只需要利用一台特殊的混合装置进行简单的混合。对于双组分涂料，多异氰酸酯组分是单独包装的，有时也用适当的溶剂加以稀释，以便与其相配合的多元醇获得简易的混合比（1:1,2:1等）。

有色漆的制造要更复杂一些，需要进行特殊的搅拌，以使颜料和填充料在漆料中最均匀的分散。除了大家熟悉的辊磨机之外，最近还采用了特高速的混合机（溶解器）和卧式的或立式的球磨混合机。

在将各种组分称重之后，将颜料、填料（有时需要添加剂）、一部分漆料和溶剂研磨至平均粒径达到10 μ m左右。然后将其他配合剂与上述“磨底”相混合。在双组分涂料中，颜料放在多元醇组分中研磨。

单组分聚氨酯涂料中，含NCO基团的化合物不可避免地要与颜料相接触。因此，除了利用上述的添加剂外，在操作时还必须采用密封的分散装置（即严格地杜绝大气中的湿气）。另外一种方法是将颜料单独放在一种中性漆料（增塑剂）中研磨。得到的膏剂可以脱水，然后与预聚体混合。

聚氨酯涂料必须贮存在适当的严格密封的容器中。用正确的方法生产和贮存的油漆的保存期大约一年。

10.1.1.4 加工

双组分聚氨酯涂料的化学干燥机理要求的是一种双组分的紧密混合物。化学反应导致涂料粘度的不断增加和最终凝胶。涂料的有效使用期（适用期）由许多因素决定：漆料的浓度（固体含量越低，适用期越长）、NCO和OH的比例、反应组分的类型、催化剂的用量和温度。溶剂的质量和成份，添加剂、颜料和填充料的可能作用以及水的含量都可能影响油漆的适用期。在大多数情况下，油漆的适用期是一个工作日（约8小时）。

固体含量很高的油漆通常不可能具有较长的适用期，这是由于油漆中溶剂的比例较小，而催化剂的浓度较高的缘故。因此，需要使用一种可以刚好在使用（通过喷枪）前能按适当的混合比迅速地进行紧密混合的专用设备。也可以直接在喷枪中混合。如果喷枪中在任何时刻都只有少量的（几毫升）混合料存在，则可避免出现适用期的问题^[15]。

双组分聚氨酯涂料的涂覆原则上可以利用涂料工业中使用的任何标准方法。经典的涂漆方式（刷涂或辊涂）恰如具有多种方案的喷涂法一样也是可以采用的。在工业上常常使用辊涂机和幕涂机涂覆。浸涂则受到一定的限制。由于这种油漆的粘度不断增大，致使被涂产品上的涂料量可能出现不均情况（即可变的涂层厚度）。为了在浸涂槽中取得较好浸涂效果，需要规定一个通过速率和不断地更新涂料。

涂漆的经验指出，必须仔细地调节溶剂混合物的挥发性和涂料的粘度。

湿气硫化的单组分聚氨酯涂料一般使用刷涂、辊涂或喷涂方法涂覆。浸涂法和用幕涂机涂覆法只适用于特殊场合，因为这两种方法存在着与空气中的湿气不断接触（并且大面积接触）的问题。

干燥和完全硫化 溶剂基聚氨酯涂料的干燥和完全硫化分几个阶段进行。底基经涂覆

后，通过简单的溶剂蒸发进行物理干燥（对于单组分和双组分涂料）。用特种配方也可生产“干燥”涂层。化学干燥过程可能需要许多天。然而，一般在干燥0.5~10小时之后，涂层也就相当硬，足可经受得住涂覆后的其他处理。单组分涂料的化学硫化是通过NCO和水反应进行的。硫化后的涂层含有聚氨酯链段和脲链段。

在双组分涂料中首先发生的是异氰酸酯基团和多元醇组分中的羟基基团的反应。随着液态涂料转变成它的固态聚集体，从而限制了聚合物分子的运动，因此大大地降低了涂料中反应基团的反应速度。比较小的水分子可能扩散到涂膜的基质中，结果NCO和水反应，这就是化学干燥的主要机理。NCO和水的反应从一开始就是一种竞争性反应。据观察，在具有NCO/OH之比为1的双组分涂料中，至少30%的NCO基团与水反应^[16]。

聚氨酯涂料的硫化原则上是在室温下进行的。在较低的温度下（即0℃）硫化反应虽然缓慢，但也能进行。这一点对室外应用很是重要。

一般说来，干燥时间与选用的多异氰酸酯有很大的关系。双组分涂料在室温下的相对干燥时间列于表10-3。

表 10-3 双组分聚氨酯涂料的相对干燥时间与多异氰酸酯类型的关系

多 异 氰 酸 酯	相 对 干 燥 时 间
TDI——异氰尿酸酯	1
TDI/HDI——异氰尿酸酯	2
TDI—TMP加合物	6
HDI——缩二脲（有催化剂）	6
HDI——缩二脲（无催化剂）	30

在工业应用中，通常用高温（60~130℃）进行强制干燥硫化。这样可以大大地缩短干燥时间，因此使涂覆过程更加经济。

湿气硫化的单组分涂料的干燥速度取决于相对湿度和温度。在低温和低湿度的情况下，将大大地延缓干燥速度。在正常条件下，干燥时间也由选用的异氰酸酯决定。

10.1.1.5 涂料的性能

聚氨酯涂料具有其他涂料体系无法获得的综合性能。除低温硫化特性外，还有值得注意的其他三种性能：涂膜的机械性能、耐化学药品性以及耐光和天候降解性能。

涂膜的机械性能 按上述体系硫化后形成的涂膜具有坚韧的弹性和较高的硬度。涂膜的柔性可以在很宽的范围内调节，某些配方加工的漆膜在低温下或在老化后也不变脆。涂膜的其他性能是特别高的耐擦伤性、耐磨损性和耐冲击性（见第11章）。

耐化学药品性能 聚氨酯作成的涂膜具有很高的耐水、耐溶剂和耐化学药品性。交联密度较低的聚氨酯涂料配方对强烈侵蚀其他涂料的溶剂也具有很好的抗耐性能。

在希望提高耐化学药品的性能时，则需提高交联密度。交联密度的提高可以通过选用羟

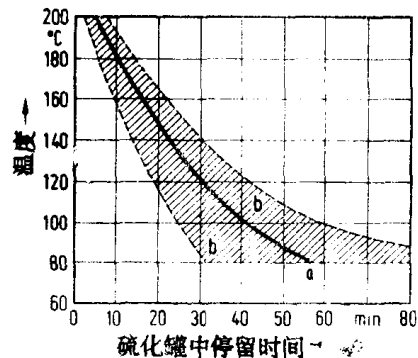


图 10-1 双组分聚氨酯涂料的加热硫化：在硫化罐中停留时间与温度的关系曲线
a—平均值（实际）；b—可能的分散范围

基含量较高的多元醇和NCO/OH之比大于1（过交联）的配方来实现。这两种方法通常配合使用。由于以聚醚为基的聚氨酯涂料对水解稳定，因而其耐碱性比聚酯为基的聚氨酯涂料要好。由多异氰酸酯和含羟基的环氧树脂配制的涂料显示出了优异的耐碱性试剂以及耐无机酸和耐有机酸的性能。

耐光和耐候性能 以脂族和芳族多异氰酸酯为基的聚氨酯涂料在性能上的差异起因于两者对阳光的不同吸收作用。以脂族多异氰酸酯为基的涂料实际上不吸收阳光中的高能紫外线。这种涂料在光照下几乎无变黄倾向，因此着色的涂料实际上并不褪色。这种涂料经几年的天候老化后仍保持良好的光泽，因此可以满足耐粉化性能的更高标准的要求。相反，以芳族多异氰酸酯为基的涂料则有很强的吸收紫外线的的能力，造成光化学引发的降解^[17]，形成发色团（“发黄”）。发黄的倾向限制了这种涂料的应用范围，只能用于对褪色要求并不严格的那些领域。例如，木材上的透明漆层。在这种情况下，木材本身比漆层更黄。以芳族多异氰酸酯为基的涂料的光化学降解作用也可以通过漆层表面较快地失去光泽和粉化加以识别。然而，这种涂料的防护价值并没有受到严重影响。例如，一种涂料在天候老化10年之后，降解约20 μm，相当于涂层原厚度的12~15%。以芳族多异氰酸酯为基的聚氨酯涂料由于有发黄的倾向，所以通常作为内用涂料。

防腐蚀性能 聚氨酯油漆具有优异的防腐蚀性能。根据涂漆工艺的经典配方配制了多层油漆体系。底漆含有所谓“防腐蚀色料”，例

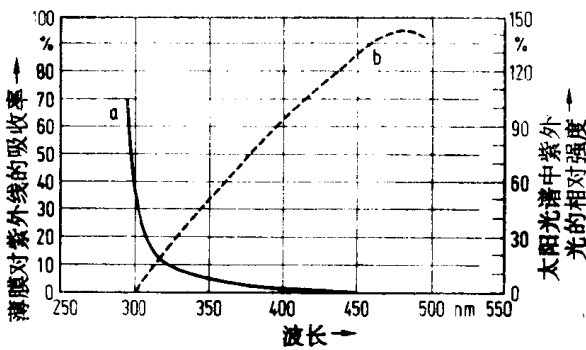


图 10-2 以HDI缩二脲为基的双组分聚氨酯薄膜对紫外线的吸收率
a—薄膜对紫外线的吸收；b—紫外光的相对强度

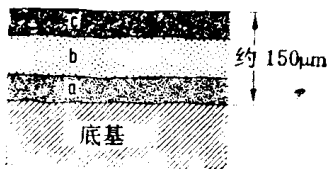


图 10-4 三层防腐蚀油漆体系
a—底漆；b—中层漆；c—罩面漆

如磷酸锌或锌粉。湿气硫化的单组分涂料显示出很高的性能，因为这种涂料除了在涂覆时具有明显的技术上的优点外，还对那些能引起腐蚀的冷凝水具有优良的抗耐性。这些特点使其特别适合与煤焦油混合使用。

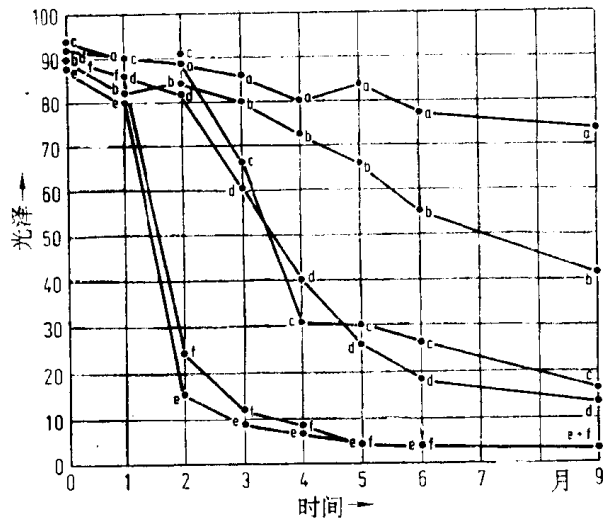


图 10-3 在美国佛罗里达的耐天候性：
各种涂料体系的光泽相对保持率

- a—以HDI多异氰酸酯为基的双组分聚氨酯涂料；
- b—醇酸树脂；c—氯化橡胶；d—TDI多异氰酸酯为基的双组分聚氨酯涂料；
- e—氨基甲酸酯油；
- f—双组分环氧树脂涂料

10.1.1.6 应用领域

木料和木制材料的表面涂饰是一个很大的

覆工艺线需要快速干燥涂层体系，因此采用了以反应型多异氰酸酯为基的涂料。与纤维素酯（促干剂）和聚氯乙烯/聚乙烯醇（PVA）共聚物合用也起一定作用^[18,19]。

运输部门是一个重要的应用领域。聚氨酯涂料在大型公路车辆、铁路车辆以及飞机上的应用则代表了目前的工艺发展水平。在这些应用中，头等重要的是被涂的物体太大，不适合装入烘箱中。最后，聚氨酯涂料在汽车领域中的应用也受到限制。由于已经存在烘干的可能性和在市场上可以买到质量足够好的烘漆，所以长期以来汽车领域一直将双组分聚氨酯涂料拒之门外。随着汽车车体生产中化学材料（即聚氨酯反应注射模塑件）用量的增加，需要可在低温下硫化的涂料体系。这项发展是必要的，因为塑料在常用的烘烤温度下不能保持尺寸的稳定性。聚氨酯涂料原应用于塑料汽车部件，之后这种产品又用作钢制汽车底盘的防护涂层，并且也获得了极重要的价值。改善涂漆技术的可能性（双组分设备），以及对更经济的涂漆方法的期望是这一发展的决定因素。聚氨酯涂料的优点在于提供了高的填充能力（减轻了劳动强度大的喷涂作业）和允许低温硫化（节省了能量^[20,21]）。鉴于同样的理由，聚氨酯涂料也用于机器和设备产品的涂饰。

双组分聚氨酯涂料因其高质量而广泛地被用作汽车的维修涂料。脂族多异氰酸酯常常与丙烯酸树脂混合^[22]。对于金属防腐蚀来说^[23]，单组分和双组分的聚氨酯涂料特别适用于建筑、桥梁和造船工业。在这些应用领域中，涂层必须对苛刻条件下的腐蚀以及机械的或化学的作用具有长期的防护性能。单组分和双组分聚氨酯体系也广泛地应用于无机材料的表面。在主要用于浸渍、密封和涂覆混凝土地面的同时，建筑物（混凝土、石膏、石棉水泥）的室内外部分的涂漆正在获得越来越重要的意义^[24]。在室外应用时，实际上总是使用光稳定的涂料。而在室内应用时，以MDI为基的湿气硫化的涂料却是相当重要的^[25,26]。

聚氨酯涂料在塑料和橡胶的表面处理方面具有特别的重要性。在这种情况下，采用某种涂料是基于多种原因的。例如，可能是为了纯粹的装饰作用或者是为了保护基体材料免受各种因素的影响。其他原因包括延缓增塑剂的迁移、对特殊表面效果的客观需要或对特殊标志的需要^[27]。

除了上述这些基本的应用领域外，还有许多没能详细介绍的特殊的应用领域。其中仅举几个例子，如箔和纸的涂饰、织物的浸涂和用作屋顶反光漆的聚氨酯涂料等。

10.1.2 溶剂基非反应性聚氨酯涂料

组成 这一类涂料的漆料在化学上是由不含反应性基团的可溶于某些混合溶剂中的高分子量的聚氨酯组成的。这些产品不是反应性涂料，而是仅仅通过物理干燥方法成膜的一种涂料。以芳族和脂族的异氰酸酯为基的涂料是市场上的重要产品。MDI和IPDI是合成嵌段的重要的异氰酸酯。由于这些产品具有较高的分子量，所以即使固体含量较低时其溶液的粘度也很大。易于使用的溶液可能只含约5~10%的树脂。

性能 在正常的操作条件下，使用快速蒸发并易于从涂料中析出的溶剂漆膜仅需几分钟就可以干燥。聚氨酯溶液对各种基材的粘合作用都非常好，因此也用作其他涂料体系中的增粘剂。线性的大分子结构提供了特别好的弹性和耐龟裂扩展性。扯断伸长率通常大于400%。

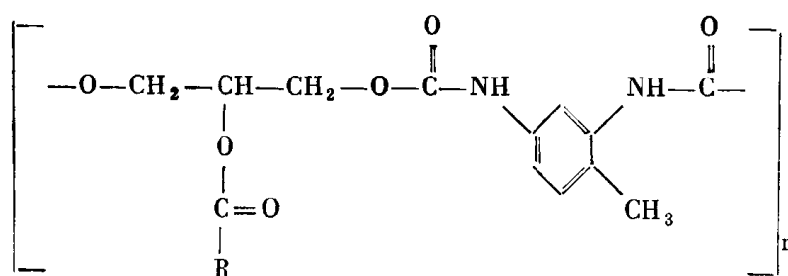
虽然成膜作用只通过物理的方法进行干燥，但这种涂膜偶尔也显示出明显地耐弱溶剂的性能。在某些情况下，为了提高其耐溶剂性，也可将某种多异氰酸酯与聚氨酯溶液相混合。然后多异氰酸酯经湿气硫化而形成某种聚合物。这种聚合物在完全反应的聚氨酯内形成一种网状结构。

在着色的涂料配方中，显色作用是通过与事先研磨好的颜料膏剂混合而实现的。

应用领域 非反应性聚氨酯溶液主要用作柔性基材表面的修饰涂层。典型的例子有聚氯乙烯合成革的表面修饰（见第十二章）和整皮聚氨酯泡沫制造的柔性部件，如鞋底或扶手的涂漆以及汽车结构中柔性仪表板的涂漆。在柔性的汽车车体部件的涂层中，流行的是双涂的金属修饰。底漆由非反应性聚氨酯漆料和着色剂与铝颜料组成。罩面漆是一种柔性的反应性聚氨酯涂料（透明漆）。

10.1.3 空气干燥的溶剂型涂料

组成 这类漆料就是通常所说的氨基甲酸酯油或氨基甲酸酯-醇酸树脂。虽然这两个名称是指同一种产品，但是在化学结构上还是有区别的。氨基甲酸酯-油是油改性的聚氨酯，由二异氰酸酯与多元醇改性的干性和半干性油反应制备。



R——不饱和的残留脂肪酸

结构式 3

氨基甲酸酯-醇酸树脂在组成上与常用的醇酸树脂相似，因此可用一种二异氰酸酯来代替一部分常用的邻苯二甲酸，也可将该体系看作是异氰酸酯改性的醇酸树脂。

这两种类型的涂料如同典型的油基漆或醇酸树脂漆一样经过氧化干燥（用氧），并且在组成相似的基础上显示出可比的性能。油基是可变的，虽然最常使用的是亚麻子油、豆油和红花油。在这种涂料中实际使用的只有TDI和IPDI。

氨基甲酸酯-油或氨基甲酸酯-醇酸树脂基漆与其常用的对应漆的配制方法相同。这些油漆通常含脂肪烃溶剂和凭经验确定干燥和完全硫化所需要的金属催化剂的用量。

特种类型的涂料可用水稀释的涂料加以说明。这种涂料通常溶于乙醇中，并且因其含大量的羧酸酯基团而可与水相容，因此使用前可用水稀释。

性能 氨基甲酸酯-油和氨基甲酸酯-醇酸树脂的性能主要由氨基甲酸酯基团的含量、油的含量以及所用的油的类型决定。与未经改性的醇酸树脂相比，上述产品改善了如下性质：快速的表面硫化和完全硫化、漆膜的机械性能（硬度、弹性、耐擦伤性和耐磨性）和耐化学品性能较好。

虽然这些涂料并不具有反应性涂料体系的性能标准，但是与未改性的醇酸树脂相比，却具有非常优良的耐天候性能。这些产品的发黄倾向取决于油和异氰酸酯组分的类型。TDI为基的涂料受光照褪色是不可避免的。

应用领域 一个重要的应用领域是作木制品的涂料。由于干燥速度快，这些涂料特别适合作地板漆和消费市场需要的优质漆。在这个应用领域中也提供与干燥的醇酸树脂的并用漆。干燥时间短有利于腐蚀的防护，因为两次涂覆的间隔时间也缩短。

高油含量的氨基甲酸酯油的优良的颜料润湿性对印刷油墨是特别重要的。同样，这些产

品也用作颜料膏剂的粘合剂。

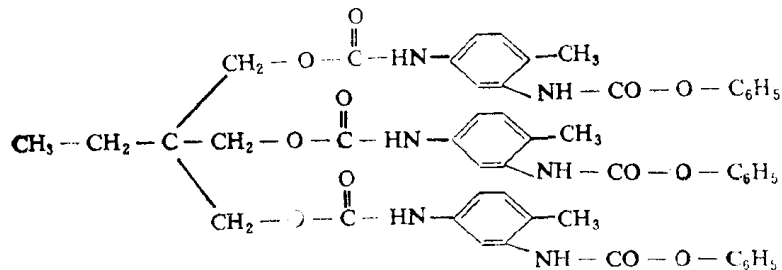
氨基甲酸酯油不含羧酸基团，没有酸值，因此与金属粉末是充分相容的。这种粘合剂用于制备贮藏稳定的青铜漆和富锌的底漆。

水稀释的氨基甲酸酯-醇酸树脂几乎专门用作电沉积底漆的粘合剂。

10.1.4 溶剂型单组分烘漆

组成 上述的反应性涂料含有游离的NCO基团。与共反应物的混合只能在使用之前才能进行。另一类涂料是其NCO基团被一种不能在较低的温度下进行脱封反应（见第二章）的封端剂封端的化合物。这些化合物在室温下几乎或完全不反应。在高温下，NCO基团重新形成，并可能与含“活泼氢”化合物发生加成反应^[28]。这样，就可以把用作标准烘漆的封端异氰酸酯制成稳定的单组分涂料。

发生“裂解”反应的温度范围取决于异氰酸酯，同样也取决于封端剂的化学结构。因为涂层的硫化/成膜的烘烤温度大约在100~180℃，所以适当的封端剂的选择受到一定的限制。除苯酚外，甲酚、乙酰醋酸乙酯、丙二酸二乙酯和丁酮肟也具有重要的技术价值。苯酚封端的TDI/三羟甲基丙烷加合物就是一例。



在这种情况下，封端剂脱封的温度范围是160~180℃，加入某种催化剂还可降低这个温度。

一般说来，具有较低脱封温度的产品贮存稳定性也差。

在这种体系中，基本是使用相应双组分涂料中所使用的同种多元醇作共反应物。由于含氨基基团的共反应物的活性很高，所以通常不适合双组分涂料。相反，对单组分烘漆来说，这种共反应物却有很大意义。对于含羟基基团的苯酚、脲和密胺树脂也是如此。这些物质主要作成酒精溶液，因此不能用于双组分涂料。在讨论双组分反应性涂料时提出的原则同样适用于颜料、填充料、适合的溶剂和添加剂的选择。

性能 如果封端剂在能与共反应物有效反应并使油漆粘度提高和最终凝胶的室温下进行脱封，那么这种单组分涂料贮藏的稳定性就可能是有限的。这种倾向视配方而异，在实际运用时必须注意。

这些涂料可以利用其他烘烤涂料体系常用的方法进行施工。烘烤时间和工艺过程主要取决于配方。以封端异氰酸酯为基的涂料的常用的烘烤时间列于表10-4。

应用领域 烘干的单组分涂料的性能实质上与相应的双组分涂料的相同。在烘烤期（比双组分涂料的短）之后，可直接获得这些性能。由于经过了烘烤处理，涂料的耐水性、耐化学品性和耐溶剂性稍有改善。

单组分烘烤涂料只应用于在加热周期中尺寸稳定的基材上。这类基材有金属和橡胶。一个非常重要的应用领域是生产电气绝缘涂料。

表 10-4 以苯酚封端的TDI加合物为基的单组分烘烤涂料的硫化时间和温度

硫化时间, 分		温度, °C
没有催化剂	30	180
	10	200
	5	220
有催化剂	30	130
	15	150

上述的应用要求通常允许涂料使用工业涂覆生产线。金属涂覆的例子是家用器具和容器的涂覆、预涂覆钢板和铝板的生产(线圈的涂漆),以及在汽车领域中的特殊应用(木板车顶的底涂层和中间涂层)。由于聚氨酯涂层具有很高的柔性,所以特别适于用作橡胶的涂层。这种涂层的伸长率接近300%。因为双组分涂料室温干燥时间较长,因此最好使用单组分涂料。在这种应用中,涂层和基材的硫化同时进行,所以只需一道工序,这一点很有利。

电气绝缘涂料

分类 硫化的聚氨酯涂膜具有良好的电气绝缘性能,因此单组分聚氨酯涂料可用作电气绝缘。按应用方式,涂料分为电线涂料、织物浸渍剂和浸渍涂料^[29]。

用涂漆绝缘导电线(主要是铜线)的方法已有50多年的历史了。以油或合成树脂为基的早期涂料体系基本上已由现代的反应性涂料,特别是聚氨酯所代替。已为机织绝缘材料,即电气工业中常用的织物、带和管等开发了织物浸渍剂。其主体材料主要是玻璃纤维、聚酰胺和聚酯。

对浸渍涂膜的要求主要是机械性能。浸涂材料主要用作线圈的补强和作为电机转子和定子的密封剂。

组成 在聚氨酯电线涂料中,主要使用高支化的聚酯型多元醇或羟基结尾的氨基甲酸酯与上述的封端异氰酸酯(结构式4)相化合的产物作漆料。含有NCO基团的组分常常使用苯酚封端的TDI三聚体。为了获得特殊机械性能的涂膜或为了降低涂料体系的成本,还可以将其其他漆料与上述产品,即聚酰胺树脂、酚醛树脂和三聚氰胺树脂并用。多异氰酸酯还可以与聚乙烯醇缩甲醛树脂(聚乙烯醇+甲醛)反应制造致冷设备使用的绝缘电线(在电器绝缘领域中,游离异氰酸酯对聚乙内酰脲、酯-亚胺和酰胺-亚胺的合成具有更重要的意义)。

由于使用常用的苯酚封端基团可能遇到环境污染的问题,因此,最近已对其他化合物发生了兴趣,如醇类封端的多异氰酸酯。对其常用的溶剂混合物有甲酚/芳族溶剂或酯/芳族溶剂的掺合物。通常使用催化剂降低烘烤温度。一般情况下,电线涂层不能用颜料着色。但是,可以使用可溶性染料着色,以便对涂覆过程进行直观控制。

织物浸渍剂必须具有很高的柔性和弹性,以保证浸涂织物的适用性。当使用上述的TDI三聚体的苯酚加合物时,就要选择线性的聚酯作共反应物。酮/芳族溶剂的掺合物普遍作为催化剂使用。

对于浸渍涂料,高支化的聚酯(间苯二酸酯或对苯二酸酯)以及特种脂肪酸改性的聚酯与封端的TDI三聚体相化合。在这种应用场合,通常使用催化剂。溶剂主要是酮/酯/芳族溶剂的混合物。

应用方法 电线是在专门设计的卧式或立式涂覆机上进行涂覆的。涂膜的厚度由专用装

置（毡圈或注嘴）控制。涂后的电线经烘干后立即再以同样方式复涂（通过连续地循环装置）；这种涂覆过程要重复12次之多。

电线涂漆机的操作速度是18.3~457.2m/min，由电线的直径决定。由于在烘箱中的停留时间短，所以使用的烘干温度比其他烘干系统高。使用的烘干温度大约为400~550℃。

织物的涂覆于一浸涂装置中进行。将织物拉过涂胶槽，并在140~220℃的干燥通道中硫化。织物通常浸涂两次。织物软管一般要连续地通过涂胶槽3~6次。

浸渍的方法是不言自明的。过多的胶液流出后，于120~140℃的温度下硫化。干燥时间由被浸件的大小决定。浸渍过程一般需要重复进行两次。

性能和应用领域 根据预期的用途，可以获得各种理想的性能：硬度、柔性、耐穿透性和介电性能。用聚氨酯电气绝缘涂料可以制造可直接焊接的电线，而不必预先除去涂层。漆包线在缠绕状态中使用，必须专门设计涂料。良好的粘着性、耐切割性和高的伸长率是其最基本的性能。为了发挥防护功能，织物涂料除了应具有良好的电气绝缘性能外，还必须具有较高的耐擦伤性、伸长率和柔性，以及耐化学药品和耐湿气性。

为了保证在使用温度下具有良好的综合工作性能，除要求浸渍涂层具有一定的电气性能外，还要求其具有良好的粘着强度。

10.1.5 无溶剂油漆和涂料

溶剂基涂料的湿膜厚度限制了干膜厚度在50~250μm，而用无溶剂涂料时，在理论上可以根据需要获得任何厚度的涂膜。实际上，典型的厚度是0.5~10mm。减少溶剂用量除经济上获益外，还有消除溶剂气味和消除失火危险的效果。尽管无溶剂体系是理想的，但是仍然还有一系列因素在妨碍着这个体系的广泛应用。这些因素包括：有限的涂覆技术、不能用物理干燥、难以获得平的表面以及对多孔基材的润湿性不好。

10.1.5.1 双组分涂料

组成 无溶剂的聚氨酯涂料需要液态的，低粘度的反应组分。最早应用的是支化的聚醚多元醇。因为这种多元醇可以产生所需要的低粘度。用煤焦油作反应组分也是可以的。作为异氰酸酯组分，只有MDI(聚合的MDI)与较高分子量的齐聚物相配合才能获得重要的实用价值。这种产品的重要特点是粘度低、反应性强而且经济。为了改善这种厚型涂层的经济性和明显改善对机械作用的稳定性，通常用百分含量较高的填充料和颜料。

必须特别注意从填充料和基材中排除的水分。由于薄膜很厚，且又无挥发性溶剂，因此湿气对异氰酸酯的影响（形成CO₂气泡或泡沫）可能造成很大问题。应当使用Ziolith型分子筛作为干燥剂。这些添加剂也适用无机填充料。颜料和填充料的选择可以应用溶剂基涂料中所遵循的规则，可以用类似的方法制备。如果使用大颗粒添加剂（即砂子），那么这种添加剂也可以使用，但必须将颜料放入混合装置中研磨。填充料通常不与异氰酸酯组分（硬化剂）预先混合。

加工 各组分混合后的反应速率受到反应性基团的活性和温度的影响。在这种情况下，油漆批量的大小也有影响，因为反应放热致使热量增加。在常温下加工时间约为30~50min。当反应活性较高时，也允许在低温下快速硫化。由于粘度增加，温度梯度限于大约+5℃。

无溶剂的双组分聚氨酯体系的典型施工法一般是用一种“铸塑”方法以手工涂覆的。采用涂胶刀和除气装置的涂覆方法也是成功的。根据应用领域和配方，这些涂料也可以采用刷涂、辊涂或腻子刀抹涂等方法。

由于粘度高和适用期短，不可能用常规的喷涂设备进行喷涂。为了进行喷涂，需要专用的双组分喷涂设备。这种涂覆方法适用于形状相似的大型物体的固定涂覆。有效地排除喷雾是绝对必要的。用双组分喷涂设备时，催化剂通常加到多元醇组分中。少量（即0.2%）的二月桂酸二丁基锡可以使反应活性提高9倍。

性能 涂层在常温下硫化10小时之后，被涂物体即可达到可触摸的程度。完全硫化通常需要4~6天。涂层的收缩程度很低，并且与许多基材的粘着性能优异。如果必要，可利用溶剂基聚氨酯底漆进行预处理。

硫化的无溶剂的聚氨酯体系以具有坚韧的、弹性体的物理/机械性能为特点。与环氧树脂涂料相比，这种产品尽管表面硬度很高，但仍然是具有弹性的，并且某些配方范围也是可以扩大的。利用某些填充料可以制备硬的耐磨涂料。硬度、压缩强度和弯曲强度常常超过混凝土。

就涂料的实际用途而言，耐化学性能通常是决定的因素。无溶剂的聚氨酯涂料具有优异的耐水溶性盐、酸和稀碱溶液、以及热油的性能。另一方面，这种涂料易受腐蚀性溶剂和浓的碱溶液的作用。

MDI基的涂料暴露于室外时易发黄，并且相当快的粉化。

应用领域 无溶剂的双组分体系主要用于建筑领域和作防腐蚀涂料。这些涂料应用于厚度约2mm的自找平的涂膜。具体的应用领域是食品加工厂、办公室、医院、展览厅和核电站设备。

高填充的聚氨酯材料（用砂）用作修补混凝土的合成砂浆，以及受到严重机械磨损的工业地板和机器基础的表面涂层。对于产生静电会造成危险的部门，可以利用加有特种填充料的配方制造导静电的地板涂料。

这种涂料因其具有弹性而适于作建筑物的防水填隙材料。这种涂料在基材表面上的涂覆厚度约为2mm。硫化以后形成弹性的橡胶涂膜，并能完全将基材的不平处调平。这种“铸塑薄膜”是耐撕裂耐许多化学药品的。典型的应用领域是绝缘膜和防水密封剂。

在一种腻子类型变化时，配制的涂料应具有两种功能：①基材绝缘层具有防水隔离层的作用；②对瓷砖是一种柔性的粘合剂。

采用刷涂、辊涂和喷涂法时，无溶剂的涂料也适于用作工程涂料（钢的底漆）。与铁的良好粘着性和前述的弹性使这种涂料可以用作钢屋顶、脚手架、楼梯、桥梁、发射架和贮罐等的防腐蚀涂料^[30]。管道涂料可由煤焦油改性的聚氨酯材料制备^[31]。

10.1.5.2 湿气硫化的单组分涂料

湿气硫化的以MDI为基的NCO预聚体是可以制造和进行无溶剂涂覆的。应用范围通常是生产由聚氨酯树脂和砂（重量比1:15）的混合物制成的合成砂浆或类似的涂料和修补材料。加工完的涂层有一种微孔结构，可使空气中的湿气扩散到涂料中（进行硫化反应），而二氧化碳气则从薄膜中扩散出去。使用有机填充料，如颗粒橡胶，可以制造适用于运动跑道所需的高弹性材料。由于工艺上的原因，这种单组分体系通常用适当的溶剂加以稀释（见10.1.1.2~10.1.1.6）。

10.1.5.3 聚氨酯改性的环氧树脂体系

胺硫化的环氧树脂与聚氨酯配合使用对涂料工业也很重要。在这种情况下，使用封端的NCO预聚体。胺共反应物同时硫化环氧树脂，随着异氰酸酯脱封，聚氨酯交联形成脲键。结果，聚氨酯和环氧树脂链段化学键合。适当封端的预聚体可使成品具有弹性体的特性。聚氨

酯体系的弹性和柔性可以按所需要的任一程度赋予环氧树脂体系。因此，传统的环氧树脂的应用领域在不断扩大^[32]。

10.1.5.4 烘箱干燥的无溶剂涂料

无溶剂的、光稳定的涂料适合于特殊的应用场合，如运输车辆的安全窗或防碎玻璃瓶。以脂族多异氰酸酯为基的双组分体系因其反应活性低，通常需在高温下硫化。以 HDI、IPDI 或氢化 MDI 衍生物和适当的多元醇为基的烘箱干燥体系可用作玻璃表面涂料。

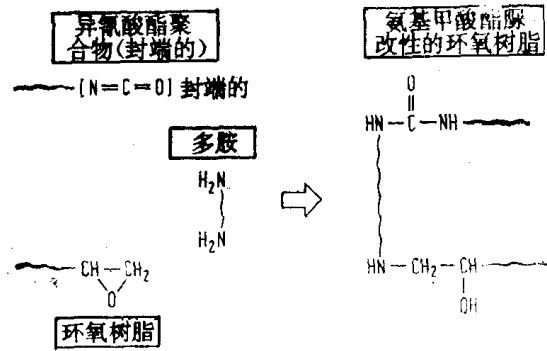


图 10-5 聚氨酯改性环氧树脂

10.1.6 聚氨酯粉末涂料

原理 粉末涂覆是工业领域中表面涂覆的合理方法。固体的粉末涂料用于金属零件，并且烘干硫化。在烘干过程中，粉末熔融并粘合成一种光滑的无孔涂层。同时发生化学交联反应，从而将热塑性粉末转变成一种硬的持久的防护性涂层。

很显然，涂覆封端异氰酸酯基的涂料的若干原则也适用于粉末体系的涂覆。

组成 通常使用具有硬的树脂状性质的多元醇，如含羟基基团的对苯二酸酯或丙烯酸树脂。共反应物是封端的芳族和脂族多异氰酸酯^[33]。己内酰胺封端的 TDI 和 IPDI 加合物已为商业界所接受。除了必须按其反应基团的含量进行混合的两种树脂组分外，粉末涂料只含颜料和填充料以及改善流动性的少量添加剂。

制造 前述的颗粒状的或片状的树脂与其他配合剂(干的)相混合。然后该混合物于 $80\sim 130^\circ\text{C}$ 的温度下挤出(挤出时间 $0.5\sim 2\text{min}$)。

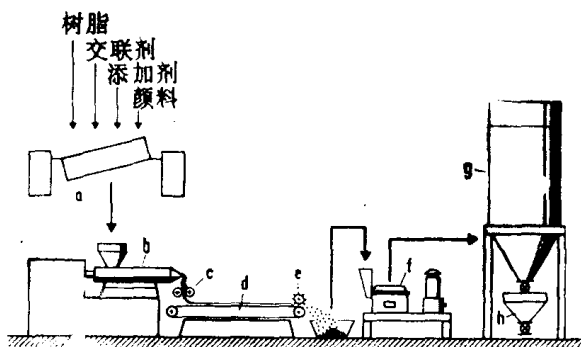


图 10-6 粉末涂料的制造

a—混合器；b—挤出机；c—冷却滚；
d—冷却带；e—造粒机；f—分离式研磨机；
g—旋风分离器；h—分选筛

在挤出物冷却并切割后，于专用的研磨机中碾碎至平均直径为 $40\sim 60\mu\text{m}$ 的颗粒料。用筛选法除去粗糙的颗粒。这样制备的粉末涂料必须具有良好的流动性，以保证在应用时不出现问题。这就意味着，在高达 50°C 的贮藏温度下颗粒材料不应粘在一起。

加工 粉末涂料可以通过静电粉末喷涂器 (EPS) 手工或自动喷涂。喷涂时，要求金属基材表面脱脂和用磷酸酯处理。在喷涂过程中金属基材必须接地。喷溅的粉末应回收再利用。

涂料的烘烤温度为 $150\sim 200^\circ\text{C}$ (需要 $10\sim 35\text{min}$)。在封端基团分裂出去之后，剩余涂料的重量为原喷涂料重量的 97% 以上。每喷涂一遍可以获得 $40\sim 150\mu\text{m}$ 厚的涂层。

性能 聚氨酯粉末涂料由于具有优异的流动性和附着性，因此其涂膜具有良好的机械性能和很高的耐磨性能。利用脂族多异氰酸酯硬化剂可以获得良好的耐天候性和耐粉化性。其他的性能还包括良好的耐腐蚀性、耐去垢剂性以及耐厨房用清洁剂和溶剂性。

应用领域 由于没有溶剂，涂料用量实际上是 100% ，所以喷涂一遍得到的涂层是相当厚的。因此，聚氨酯粉末涂料非常适于采用生产线涂覆。这些产品不能成功的应用到商业上

是受下述三个因素的限制：只能应用于金属物体；需要专用涂覆设备；硫化需要很高的烘烤温度。

典型的应用领域是作索道滑轨、窗框和其他铝质的或电镀钢的建筑材料的涂料。

在运输业中，用粉末涂料涂覆保险杆和轮网、农业和建筑机械以及自行车架。家用器具和灯座等也是重要的应用。

10.1.7 使用聚氨酯涂料的工业卫生

从工业卫生观点看，使用低单体含量的或低蒸气压的多异氰酸酯的聚氨酯油漆和涂料不存在特别的问题。在除喷涂方法外的所有涂覆方法中，在工作现场只能测出微量的气态的单体二异氰酸酯。对空气中单体二异氰酸酯含量的测定（刷涂）说明，这个浓度低于第十四章中所叙述的TLV值。

用喷涂方法涂覆聚氨酯涂料时，必须考虑喷涂粒子和任何挥发的二异氰酸酯的有害影响。在这里雾滴大小的分布状态，以及由此而导致的粒子吸入量都是有害评价中的重要指标。非反应性异氰酸酯基团和溶剂可能对眼睛、皮肤和呼吸道产生刺激作用。对于给定的油漆产品，最根本的要求是不应当吸入任何一种喷雾粒子，而不决定于它可能产生的任何伤害。正确的通风方法和要求应该加以强化。在这种要求不能满足时，则必须配带象气体/颗粒过滤罐这样的防毒装置，制造新鲜空气⁽³⁴⁾。为了减少溶剂蒸发的问题，新油漆过的产品应置于通风良好的地方干燥。对于热硫化的聚氨酯涂料，也应提供废气的排除和可能洗涤的途径。在常温下，MDI基产品具有相当低的蒸气压，在许多情况下适于采用无溶剂涂覆。当采用良好的空气交换装置时，可望MDI的空气浓度在40℃以下时不会超过TLV值。由于高温时蒸气压提高，所以在将油漆涂覆到热的表面上或者需要进一步烘干硫化时，需要考虑上述的防护措施。

10.2 织物、纸张和皮革用的聚氨酯涂料

据估计，每年用于织物涂覆和凝结剂的聚氨酯是30000吨，用于制革工业的为10000吨。随着质量的提高，聚氨酯正在被用于纸张整理。聚氨酯所以适合这种用途是因为在涂覆时或从其成品涂层例如化学交联的涂层中可以获得特殊的性能。

聚氨酯的突出特点是其与各种基材的极好粘着性和很高的柔性，即使在低温下。聚氨酯与其他聚合物相比的另一个优点是其热塑性（非交联产品）及其耐大多数溶剂（取决于其组成和交联度）的性能。

聚氨酯与丁苯橡胶、丙烯酸酯橡胶、硝化纤维素和PVC相比，具有下述优点：

基于加工范围宽，织物、纸张和皮革涂料用的聚氨酯可以通过溶液、分散体、低溶剂或无溶剂的高固体含量的体系涂覆，或以固体颗粒或粉末材料涂覆。

与其他聚合物相比，耐磨性、拉伸强度和耐撕裂性能好。

通过改变聚合物的结构，不用增塑剂就可以获得需要的柔性或硬度。光照或长期贮存造成的脆性（如PVC或硝化纤维素的情况）可以降至最小。

上述聚合物的价格通常比聚氨酯便宜，因此聚氨酯通常只用在要求具有其优异性能的场所。

10.2.1 织物的涂覆

10.2.1.1 织物的处理(上浆)

在纺织工业中,处理系指机械的和化学-物理的后处理,以改善(分别提高)织物的穿着质量,包括机织品和针织品。经过特殊配制的聚氨酯适合于羊毛和羊毛混纺产品以及合成纤维、纤维素纤维或其混纺纤维纺织品的处理和上浆。这些聚氨酯减少了角质纤维特别是羊毛的褪光之害,并且不用通常需要的预先氯化处理,同时也减少了起毛起球或其他疵点的形成,改善了表面的稳定性和耐摩擦性。所谓“Sirolan BAP法(亚硫酸氢盐-加成-聚氨酯)^[35]”正是为羊毛上浆而研究的。因为兼用了封端的聚氨酯预聚体和一种特殊的聚合物分散体,所以防止了水洗褪光现象。

对于合成纤维和纤维素纤维织物也取得了类似的效果。这种产品可用其含水酒精溶液进行浸浆或喷浆处理。最后一道工序是在125~140℃的温度下进行短时间干燥。在这个过程中二氧化硫被分离出去,而预聚体则通过交联而固着在织物上。

10.2.1.2 织物的涂覆

织物涂覆用聚氨酯产品于五十年代首次进入市场^[37]。它们是含有羟基基团的通过多官能团的异氰酸酯交联的聚酯型氨基甲酸酯聚合物(齐聚氨基甲酸酯)。这些基本的交联不完全的齐聚氨基甲酸酯是按NCO/OH小于1的比例配制的。因此可溶于相应的非极性溶剂中(所谓软溶剂)。

这些产品与交联剂和填充料(在醋酸乙酯溶液中)混合并用直接涂覆法通过涂胶刀涂覆到基布上。开始,主要生产印花布。但是,不久就制造了帐篷屋顶、帐篷地板、幕布、熨斗罩、轻便雨衣和其他产品。

在五十年代和六十年代,由于采用了专门的直接涂覆法将涂料涂到粗糙的棉绒织物上,因而使聚氨酯涂覆织物得到了持续的发展。在1967~1970年间,聚氨酯涂料成功地应用于男女服装、儿童服装、工业安全服装以及装饰品包箱等产品^[38]。

七十年代初,单组分聚氨酯的转移涂覆法引起了人们的新的兴趣。在隔离纸上制作表面涂层(涂有硅酮的纸),隔离纸的表面可以是花纹的,也可以是光滑的,然后借助于层合粘合剂将其转移到织物上。据估计,1976年全世界生产了3~3.5亿米²的聚氨酯涂层。假设涂料平均重70g/m²,则总共需聚氨酯涂料约24000吨^[39]。

聚氨酯涂覆织物的突出特点是穿着舒适、结实和易于维护。典型的性能是:有趣的仿皮革表面;温暖舒适的触感(手感);水洗和清洁的稳定性;基材和涂料之间的良好粘着性;高的伸长率和弹性;良好的耐磨性;高的低温柔性(无增塑剂);很好的耐油和耐脂性;低的比重。

用作外衣的涂料需要耐干洗剂和耐水。鞋用材料对粘着性和柔性有特殊的要求^[40]。聚氨酯涂层的质量由底布的选择、聚氨酯产品的化学结构、涂覆方法和修饰涂料的种类来决定。

10.2.1.2.1 织物底布的选择

今天,用于聚氨酯涂覆制品的织物主要是机织和针织织物以及无纺织物。织物和机织物大多使用其起绒产品。聚氨酯涂于织物起绒的一侧。在早期,当织品只用直接涂覆法(“Vistram”法)生产时,织物利用昂贵的刷子起绒法起绒,它决定了被涂覆制品的质量。六十年代后期,由于采用了热塑性的单组分聚氨酯,使转移涂覆成为可能。用这种产品可以制造简单

的、轻质的和便宜的涂覆织物。当然，鞋面材料底布的质量至今仍然是很重要的，因为对底布的机械性能，即各相同性、伸长永久变形和拉伸强度等机械性能有很高的要求。

最近利用通过聚氨酯体系分解出来的氮气进行发泡的中间层取代起毛起球的棉织物已成为可能。这种方法已长期地用于PVC、胶乳和气凝塑料领域中。

用转移涂覆方法将聚氨酯表面涂层涂到隔离纸上。然后，用涂覆刀涂覆由多元醇、异氰酸酯预聚体、化学促进剂偶氮甲酰胺和辅料以及填充料组成的混合物，并在150~170℃的温度下发泡和交联。这一涂层通过压辊压到织物上。加热以后从隔离纸上取下泡沫仿革材料。

底布，特别是无纺布的不均匀性可以通过使用几乎无溶剂的反应性泡沫涂料整平。用这种方法可以生产泡沫层厚度为0.3~0.35mm和耐擦伤的聚氨酯表面涂层厚度为0.04mm的鞋面材料。

聚氨酯涂覆的非粗糙的（光滑的）棉织物用作时髦的轻质男女外套。薄、厚型聚酰胺织物适于作特种工作服、背包和野营物品。聚酯织物和聚酰胺织物适用于帆布套和工业制品，丙烯酸或乙烯类织物适用于帐篷的篷顶和篷壁。

10.2.1.2.2 聚氨酯产品的聚合物结构^[42~44]

涂料用聚氨酯主要是线型的热塑性材料。用三醇、胺或异氰酸酯交联的涂膜，硬度不够理想，大大地降低了涂覆底布的耐弯曲性和柔软性。而且交联产品是不溶的。

线型聚氨酯是由作为软链段的多元醇和硬链段（氨基甲酸酯基团、脲基团、联氨基甲酰胺基团）相结合而成的（图10-7）。

上述的具有少量硬链段的含有羟基基团的齐聚氨基甲酸酯是柔性的，并且可溶于许多有机溶剂中，通过多异氰酸酯交联在织物底布上形成不溶性的弹性薄膜（双组分体系）^[45]。单组分聚氨酯要求使用二甲基甲酰胺/甲乙酮之类^[46,47]极性溶剂，其氨基甲酸酯的氮含量

可能是含羟基基团的齐聚氨基甲酸酯的三倍。由于有很强的氢键作用，这种聚氨酯是一种不需要化学交联的相当硬的高弹性聚合物，因此是典型的聚氨酯弹性体。

七十年代，象异佛尔酮二异氰酸酯这样的脂环族异氰酸酯已经可以利用，因此开发了光稳定的单组分聚氨酯脲。这些聚氨酯脲可溶于象醇和芳烃溶剂混合物这类软溶剂中。这种聚氨酯除具有光稳定性外，还具有加工简单和安全的特点，并且产品有很高的弹性。

线型的嵌段聚氨酯离聚体（见2.2）可以形成贮存稳定的水分散体。这种分散体适合作织物的表面涂层和粘合层或通过发泡方法制造泡沫中间层。

所谓高固体体系是另一类重要的聚氨酯涂料。其中NCO预聚体和二胺必须用混合头加工。这类聚氨酯的辅助成分是封端的异氰酸酯预聚体，因此在室温下与二胺混合时具有较长的适用期，只有在加热后才能迅速反应。在某种意义上，图10-8提供了一种说明织物涂覆工艺过程及产品组合的示意图。其他的工艺过程类似箔层合，采用热“转移法”^[48]，由颗粒状热塑性聚氨酯制造工业制品的压延法以及由二甲基甲酰胺单组分溶液的凝胶和在水相中的沉淀法（见10.2.1.4）等在此一并提出，仅仅只是为了叙述的完整。

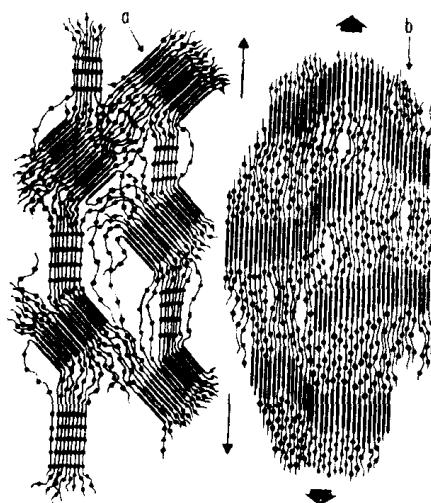


图 10-7 聚氨酯的结构图

a—硬链段； b—软链段

近年来越来越多地采用水基聚氨酯分散体和高固体含量体系。因为，这可以降低溶剂的需要量和对环境的污染。

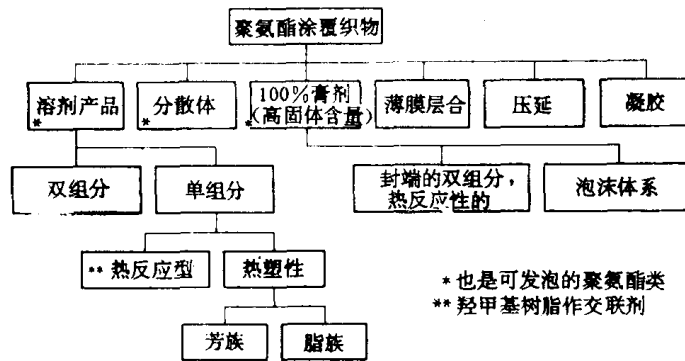


图 10-8 涂覆用聚氨酯

10.2.1.2.3 涂覆过程^[40]

涂覆方法也影响制品的质量。

聚氨酯溶液直接涂到织物起毛侧时，底布的硬度或弹性对制成品的手感有很大的影响（采用空气刮刀、辊上刀或带上刀时）。直接涂覆法适合具有约 $40000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度比较高的溶液的涂覆，因为粘度低的溶液能更深地渗入织物，从而导致加热时织物变硬。转移涂覆法包括在隔离纸上涂覆表面涂层、涂粘着剂层、压合到织物上以及剥离隔离纸等工序。这种方法特别适合于软的涂层。将低粘度的溶液（ $5000\sim 15000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）涂到隔离纸上，经过加热，然后用一薄的粘着剂层粘合到织物上。高固体含量体系适合于转移涂覆法。水基聚氨酯分散体也可用于这一工艺过程。这时需加入百分之几的增稠剂，以使涂料的粘度提高到 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。这种增稠的聚氨酯分散体经机械发泡将得到一种手感非常柔软的服装用料。

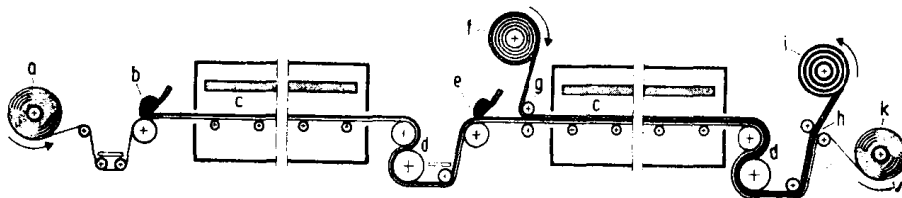


图 10-9 转移涂覆装置

- a—供隔离纸；b—涂覆机头(表面涂层)；
- c—干燥烘箱；d—冷却鼓；e—涂覆机头(粘着剂层)；f—底布；
- g—压合辊；h—隔离纸导开设备；i—涂覆织物的卷取；k—隔离纸的卷取

10.2.1.2.4 聚氨酯涂层的终饰

涂层常常需要一个很薄的单面层。除聚酰胺和聚氨基酸之外，单面漆主要是聚氨酯。这些中软的到硬的单面层通过喷涂、印或刮刀涂覆等方法涂覆到涂层上（见10.2.3.2）。 $5\sim 8\mu\text{m}$ 厚的单面就可以改善涂覆制品的手感和样式。

10.2.1.3 无纺布物的粘结

当无纺布物预先与一种聚合物粘合时，一般只能覆盖到人造革上。这个过程将引起压缩并改善拉伸强度^[50]。

无纺布物的粘结主要是用橡胶分散体。通过加入在高温下能使聚合物沉淀的助凝剂的方法可将这种分散体制成热敏性的。聚氨酯分散体可以单独的，也可以与橡胶分散体一起用于无纺布物的粘结^[51]。

无纺织物可用类似于造纸用的所谓“湿法”制造。纸浆中多半含有粘结剂^[52]。

在这种类型的无纺织物粘结时，只用少量的聚氨酯，然而它们却特别适合作为制造微孔人造革制品的无纺织物的粘结剂（见10.2.1.4）。

10.2.1.4 微孔人造革^[58]

按DIN 16922标准，人造革定义为“带或不带表面涂层的并具有与其用途要求相当的性质和/或表面设计的织物或其他底布”。10.2.1.2中叙述的制品符合这个定义。微孔人造革也可按“人造革”的普通命名法分类。微孔人造革的最重要的性质是其微孔性。微孔人造革（poromeric）之名称是由多孔的（porous）和聚合物的（polymeric）这两个词衍生而来的^[54]。除了吸附和解吸水蒸气外，微孔性是皮革的一个最重要的特性。在开发“Corfam”之前，没有一种合成材料看上去象皮革和具有皮革的性质。微孔人造革可以用凝胶或其他方法制造。这一点以后将要叙述。由这种微孔材料制造的鞋能象皮革一样透气。对穿着卫生作了充分的研究并作了报道^[55~57]。利用合成材料并不能获得皮革的全部舒适性能。在联邦德国汉堡最高法院禁止之前，这类产品一直定名为“合成皮革”^[58]。聚氨酯是制造微孔人造革的最重要的聚合物。典型的微孔人造革的结构示于图10-10和图10-11^[59]。在一种微孔的聚氨酯粘结剂粘结的羊毛状物上有一层多孔的聚氨酯表面涂层。

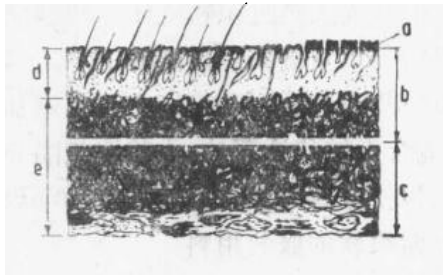


图 10-10 牛皮革的横断面

a—面层；b—粒面层；c—肌肉层（通常称作粒面革；特别用作拉绒皮）；d—乳面层；e—网状层

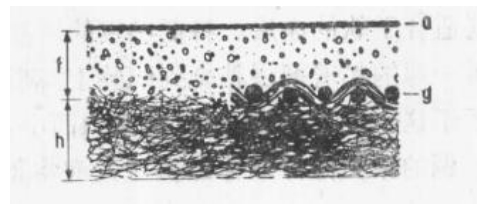


图 10-11 微孔人造革的结构

a—面层；f—微孔层（相当于皮革的粒面层）；g—如果需要，还有中间组织层，以减少弹性；h—无纺织物，相当于皮革的网状层（见图10-10）

凝胶法是微孔人造革最重要的制造方法^[60, 61]（图10-12和图10-13）。

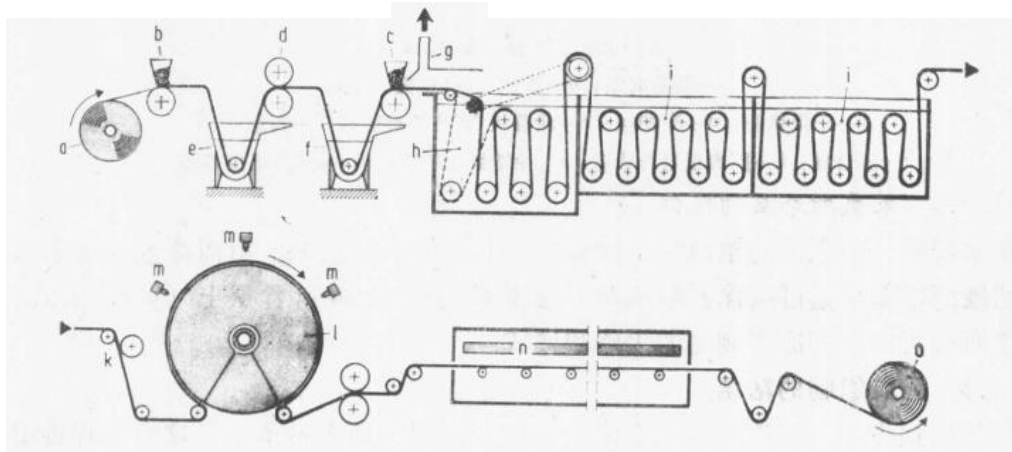


图 10-12 凝胶原理示意图

a—底布；b—预涂；c—主涂；d—挤压；
e, f—小型凝胶浴；g—通风罩；h—凝胶浴；i—水洗浴；
k—制品宽度控制；l—水洗鼓；m—喷嘴；n—扩幅干燥机；o—卷取器

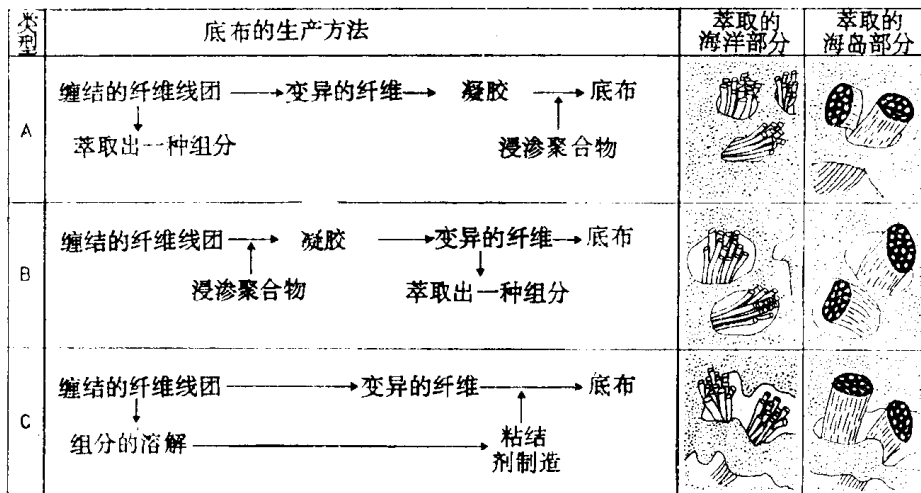


图 10-13 底布的生产过程和类型

例如：将20%的聚氨酯的二甲基甲酰胺溶液与含水颜料、助凝剂离子型聚氨酯分散体和聚合电解质（苯酚甲醛-二羟基二苯基砷-冷凝液）相混合。然后对该混合物真空脱气。这种溶液本身可用于制造表面涂层或以其稀释液的形式用于粘着无纺织物或织物。该溶液可以直接刷涂到底布上制造表面涂层。在用转移涂覆法涂覆时，该溶液可以先刷涂到一个过渡载体（钢带）上，然后暴露于湿的空气中改善其凝胶性，最后浸入降低了二甲基甲酰胺浓度的二甲基甲酰胺和水组成的浴槽中凝胶。凝胶后用水洗涤^[62,63]。

此外，还可制造一种微孔薄膜，然后用转移法^[64]将其层合到底布上。

为了保持微孔性，胶粘剂层涂覆成不连续的薄膜。图 10-14 是首批大量生产的微孔人造革的横断面照片^[65]。

为制造仿绒制品^[66]，广泛使用具有一种可溶组分的丝状或聚氨酯胶粘剂。这种可溶性组分（聚苯乙烯、聚乙烯醇）在胶粘剂制成后全部溶解。

用这种方法可以获得显微结构的成束纤维，并且不与聚氨酯胶粘剂粘结在一起。因此仿绒皮（仿羊皮）非常柔软。

除凝胶方法外，还研究了形成微孔的其他方法。例如，从由溶液法生产的薄膜上洗脱出盐并喷涂由高挥发性溶剂和聚氨酯组成的溶液，喷涂后聚合物以细丝的方式沉淀^[67]。有选择的蒸发溶剂也可形成微孔薄膜^[68]。

将非溶剂（例如干洗剂）并入到聚氨酯的高挥发性溶剂的溶液中（例如四氢呋喃）。在蒸发更多的挥发性溶剂时，聚氨酯随非溶剂浓度的提高而缓慢凝胶，最后沉淀形成微孔制品。在残留的溶剂和非溶剂蒸发后则剩下了微孔结构。当然，非溶剂的可加量是有限的，因为高的加入量会引起聚氨酯的沉淀，加入的非溶剂将导致微孔的形成（图10-15）。

生产人造革的上述方法是以完全反应的聚氨酯为基础的。甚至可能通过加聚反应的方法用聚氨酯预聚体制造微孔结构。对于这种方法，加聚反应既可用分散体，也可用溶液。

10.2.1.4.1 利用分散体系的加聚反应

最好将异氰酸酯预聚体溶解在芳烃中。这种芳烃与非溶剂（例如水）相比具有较高的界面张力。假定可以产生油包水的乳浊液，那么水在上述溶液中的分散量就受到限制。该乳浊液在加入扩链剂并经混合后即可使用。乳浊液必须在10~20秒的时间之内浇在一箔片上或浸渍在织物上。这种反应在常温下进行，并且伴随着溶剂和水分的蒸发。制成的微孔人造革的

特征是微孔呈球形。其微孔性取决于非溶剂的用量^[69,70]。

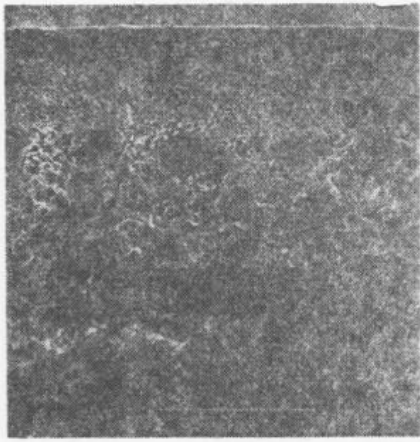


图 10-14 Corfam (放大图)

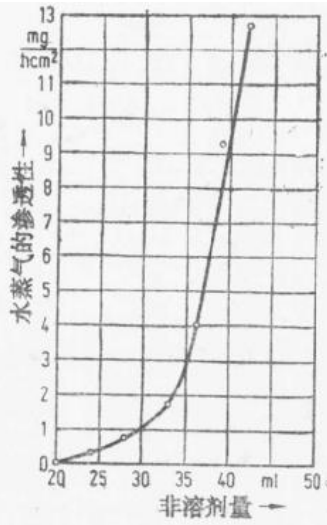


图 10-15 微孔性与非溶剂加入量的关系 (水蒸气的渗透性按DIN53333测量)

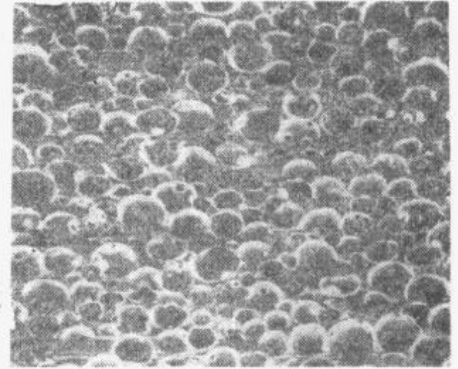


图 10-16 用油包水乳液反应法制造的微孔人造革

10.2.1.4.2 利用溶液的加聚反应

这种方法不同于使用分散体的加聚反应，因为聚氨酯预聚体是溶解在不能溶解制成品的溶剂或溶剂混合物中。聚氨酯的溶解性随时间而降低，直至缓慢的沉淀和吸着溶剂。在反应和溶剂蒸发后，即可制得微孔人造革，但孔的结构不同于凝胶法获得的^[71]。用这种方法也可粘结无纺布物^[72]。

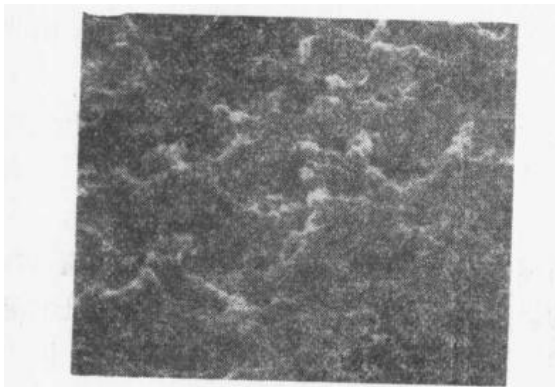


图 10-17 溶液法加聚反应制造的微孔人造革

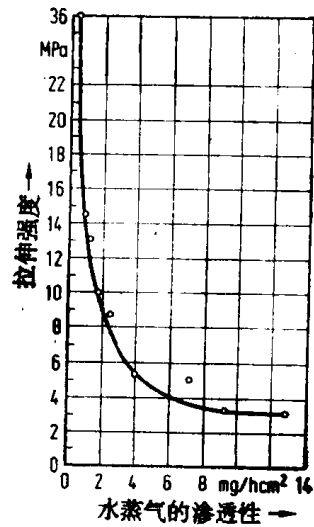


图 10-18 拉伸强度与微孔性的关系 (水蒸气的渗透性按DIN 53333测定)

10.2.1.4.3 微孔人造革的用途

目前，除聚氨酯外，还没有其他合成材料在具有所需要的微孔性的同时还具有足够好的柔性、拉伸强度和耐连续撕裂性。聚氨酯基微孔人造革的大部分是由日本生产的。在日本，有总量1.7亿延米的微孔人造革是用凝胶法生产的。其中1.4亿延米是微孔仿绒人造革（仿羊皮）。此外，用经典的溶液法生产了2.4亿延米的微孔人造革（见10.2.1）^[73]。

苏联、民主德国、波兰和罗马尼亚也大量地生产微孔人造革。没有纺织物作底布的微孔

人造革只有英国生产（见第十四章）。

意大利开发了一种用凝胶处理和用转移涂覆方法进行表面涂覆的无纺布制造的复合材料。在这种工艺过程中，凝胶底布的微孔性受到严重损失，但保持了光滑的表面和柔软致密的手感。

10.2.2 纸

制造和处理纸的大多数工艺是用含水体系。因此，在这个领域中使用水基聚氨酯分散体。这些分散体具有优异的贮存稳定性和抗剪切性能。

10.2.2.1 纸张涂覆用的聚氨酯离子分散体^[74]

根据离子基团的种类，分散体有称阳离子型和阴离子型的。具有阳离子基团的分散体与颜料具有较好的相容性和较高的耐电解质性。含有脂族二异氰酸酯的分散体耐光老化性良好。

在使用的水基聚氨酯分散体中，脂族二异氰酸酯为基的阳离子型分散体特别适用于纸张、纸板和箔的涂覆。

聚氨酯分散体具有优良的成膜特性^[75]。通过分子的取向作用可以形成假交联。氨基甲酸酯基团形成氢键。这种氢键赋予聚氨酯薄膜以很高的机械稳定性和突出的弹性（图10-19）。

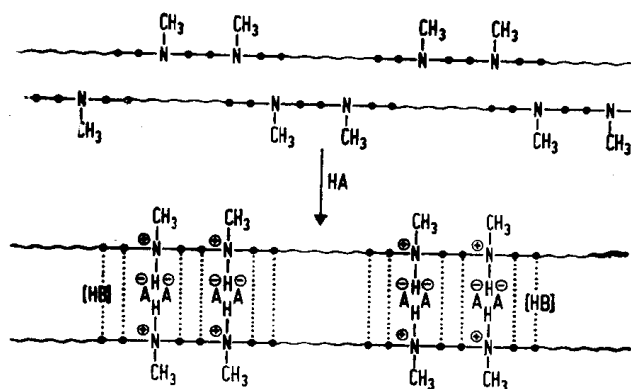


图 10-19 聚氨酯分散体成膜时的分子取向（氢键（HB）交联和离子中心之间的库仑能）HA—质子酸

10.2.2.1.1 聚氨酯薄膜的性能

水基分散体在纸或纸板上能很快地干燥成无臭无味的薄膜。它具有良好的耐光性能。

在平滑光泽的纸上一次涂覆厚 $8\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 的薄膜就会使纸具有足够的耐油性和耐脂性。为安全可靠，油脂用包装材料最好涂覆两遍，使薄膜厚度达到 $12\sim 15\text{g}/\text{m}^2$ 。

这种薄膜有弹性、耐磨、耐弯曲和耐折叠、透明且有很好的光泽。薄膜的耐水性以及耐芳族和脂族溶剂性虽然非常好，但是，醇类、酮类、酯类和含氯烃等极性溶剂却能使之溶解。

薄膜不仅对纸、纸板和纤维板具有很好的粘合性能，而且对铝箔、聚酯、丙烯酸酯和PVC薄膜的粘合性也很好。

由于具有良好的低温性能，所以可用作深冷包装材料涂层。由聚氨酯分散体制取的薄膜可以耐 -20°C 的低温而不变脆。聚氨酯薄膜的热塑性使其很适合作热密封材料。对涂覆侧以及对未涂覆侧的纸、木材和金属的密封温度是 $100\sim 130^\circ\text{C}$ 。

10.2.2.1.2 用聚氨酯分散体涂覆

使用聚氨酯分散体可以在不必稀释的情况下达到降低粘度的目的。最好利用装有喷枪的普通刷涂机将其涂覆到纸、纸板和箔上。在耐温和抗剪切性能方面，用聚氨酯分散体制作纸张涂膜要比用其他分散体好。这种涂膜在pH1~13之间都是稳定的。

干燥不需特殊设备，用普通的干燥机即可。加入丙酮可提高干燥速度，加入乙二醇则降低干燥速度。可以任一比例用水稀释。在颜料存在下，分散体是稳定的。混合过程很容易进行，并且最适宜使用预分散的颜料，即细的膏剂。

可以在标准的高速搅拌机中加入金粉、银粉、青铜粉。它们比青铜膏更适用。加颜料着色时不必加消泡剂，因为这些聚氨酯分散体的起泡倾向很小。然而，在使用细膏剂或在颜料配方中加入太多的乳化剂时，都会出现起泡问题。在这种情况下，最好加入消泡剂。

10.2.2.1.3 食品包装纸的涂覆

某些工业聚氨酯分散体的成分符合联邦德国的联邦卫生局的“涂纸用线型聚氨酯”XL1建议规范^[76](见第十四章)。这些聚氨酯可用于食品包装纸、纸板和胶纸板的涂覆。水蒸气渗透性能是用一侧涂覆胶(65g/m²)，而另一侧涂以分散体D或V(见第十四章)的纸按DIN53122标准测定。这些纸的透气性(g/m²·24h)检测值如下：

纸	预涂胶的纸 (g/m ² ·24h)	
	里侧	外侧
1. 未处理的	527.5	432.0
2. 8g/m ² 聚氨酯分散体D	89.5	81.7
12g/m ² 聚氨酯分散体D	84.3	79.0
3. 8g/m ² 聚氨酯分散体V	68.6	58.2
12g/m ² 聚氨酯分散体V	36.3	32.1
4. 比较I:		
两道聚偏氯乙烯底层=16g/m ²		
+一道聚偏氯乙烯表面涂层=10g/m ²		
	26g/m ²	
	0.8	0.6
5. 比较II:		
三道聚偏氯乙烯底层=21g/m ²		
+一道聚偏氯乙烯表面涂层=9g/m ²		
	30g/m ²	
	0.7	0.6

聚氨酯涂层用装有喷枪的涂覆机涂覆。在工业上，用相同的原料制造的纸张具有相同的结果。

最低的密封温度：

聚氨酯分散体D 100℃

聚氨酯分散体V 90℃

单侧涂以10g/m²聚氨酯分散体V的色纸(65g/m²)的透气性较低：

CO₂ 30 × 10⁻³ Ncm³/cm² × h

N₂ 6 × 10⁻³ Ncm³/cm² × h

O₂ 5 × 10⁻³ Ncm³/cm² × h

15mm宽的纸带在150℃和7kg/cm²密封压力下的密封缝隙的抗漏性能如下：

聚氨酯分散体D 132g/150℃

聚氨酯分散体V 616g/150℃

用8g/m²的聚氨酯分散体V涂覆的160g/cm²纸板的吸水性是Cobb₆₀ = 2.3g/m²。上述纸板的边界吸收强度是:

在水下贮存1小时后, 25mgH₂O/100cm边长。

10.2.2.1.4 涂纸用聚氨酯分散体的其他应用

由于聚氨酯具有很好的光泽、弹性以及与颜料的良好相容性, 因此非常适合用作修饰涂料。表面修饰涂层可以采用低压或高压印制, 也可以采用压印板印刷方法印制。然而, 必须采用较低的印刷速度。纸板箱外侧的这种涂层不仅是一种装饰, 也增加了强度和提高了质量。

由于这种涂覆材料耐油性能好, 所以适于工业产品如滚珠轴承等的包装。

聚偏氯乙烯涂层的弯曲强度可以通过预涂聚氨酯分散体的方法获得改善。

装饰纸可以只用聚氨酯分散体浸涂, 也可以用聚氨酯分散体与其他分散体的混合物浸涂。由于浸涂材料具有热塑性, 所以可用高温压合到木板上。

由于聚氨酯分散体与许多材料的粘结性都很好, 所以非常适合作涂覆材料和层合材料。

例如, 用湿法或干法使铝箔、聚酯、PVC和丙烯酸酯薄膜与纸板上的纸层合在一起。

由于聚氨酯具有耐脂肪烃和芳烃性能, 可用其作特种纸张涂料。例如, 易受溶剂影响的、而且应该利用溶于烃溶剂的清漆或硅酮制作表面涂层的纸。

用聚氨酯分散体涂覆的壁纸具有水可洗性、防水性和耐污性能。

聚氨酯分散体是颜料的良好胶粘剂。但是, 因为比一般的水基胶粘剂昂贵得多, 所以在造纸工业中作胶粘剂使用是有限的。在造纸工业中, 通常将通用的聚合物胶粘剂与聚氨酯分散体混合使用, 以便改善粘结颜料的能力和改善流变性。这种分散体也成功地用作特种水基彩色印刷粘结剂, 例如, 快速印刷。

10.2.2.2 纸张上胶用的聚氨酯分散体和溶液^[77, 78]

所谓上胶纸张可以减少纸张的吸收性, 从而避免印刷时出现流渗现象。目前, 最重要的上胶材料是松香胶料, 亦即皂化的、分散的或化学改性的松香酸。

近年来, 除上述的上胶料外, 合成的上胶料已经占领了很大的市场。这种上胶料的化学性质依其应用的领域而各异。例如, 硬脂酰基二烯酮用于纸浆中, 而苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物用于纸张的表面。在七十年代中期, 市场上出现了两种用于纸张表面上胶的聚氨酯产品: 首先出现的是阳离子型的聚氨酯, 然后是阴离子型的聚氨酯。阳离子型产品是一种15%的水分散体; 阴离子型产品是一种15%的含水溶液。两种产品都是脂族长链分子的聚氨酯^[79, 80](见第十四章)。

淀粉溶液与聚氨酯上胶剂相混合, 通过上胶机涂于纸张或纸板的表面上。一般来说, 使用0.3~1%的聚氨酯材料就可以获得非常好的上胶效果。为了上胶, 上胶机需要80℃或80℃以上的温度。通过对纸张的两侧深度浸渍或等量上胶可获得更好的上胶效果。

阳离子型聚氨酯上胶剂与其他阳离子型合成产品相似, 可得到一种对生碱稳定的胶膜, 而用松香胶料则无法达到。中性纸可以使用聚氨酯以及其他合成的表面上胶剂上胶。

10.2.3 皮 革

在异氰酸酯和聚氨酯应用于工业不久, 就用于制革业了^[81]。首先, 研究了甲苯二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯的鞣革性。六十年代初以后, 研究的重点是用聚氨酯修饰皮革的

表面 (改善外观)。

10.2.3.1 在皮革鞣制、再鞣制和着色中的应用

将水加入胶元螺旋体中, 皮革就会溶胀, 随之干燥, 皮革变硬。通过鞣制加工, 溶胀的胶元被化学固定于溶胀状态。胶元中反应基团间的距离决定是否能与某种决定的鞣制剂发生交联。因此, 毫无疑问, 鞣制剂中反应基团之间的距离也是一个决定的因素。在高温时, 胶元收缩, 收缩温度是每种类型胶元特性的表征。鞣制剂反应可以提高收缩温度, 亦即收缩温度的大小是鞣制程度的一个实际量度。

四十年代末, 六亚甲基二异氰酸酯 (I.G.Farben的鞣制剂H) 用于鞣制皮革。将六亚甲基二异氰酸酯分散在含有乳化剂 (烷基苯羟基聚 (乙) 二醇醚) 的水中, 在pH5~6时加到皮革材料上。这样就可获得白色的、不褪光的油鞣革^[82]。由于六亚甲基二异氰酸酯燃烧时有气味和刺激粘膜, 所以这种鞣制法是不适宜的。

只有几种商品化的二异氰酸酯可以用作鞣革剂。这是因为不是其反应速度太高, 就是其官能团的距离不合适。除六-亚甲基二异氰酸酯已商品化之外, 苯二甲基二异氰酸酯^[83]也可作为鞣制剂。

异氰酸酯的鞣革效应与胶元中的碱性基团有关。因此, 异氰酸酯的最佳用量应与胶元中存在的碱性基团相当。可获得的收缩温度的最高值与异氰酸酯的最佳用量有关^[83]。异氰酸酯过量并不能提高收缩温度, 即不会提高鞣制效应 (图10-20)。

如果碱性基团为重氮化所破坏, 则不会产生鞣制效应。

单官能团异氰酸酯对制革并不重要。长链烷基异氰酸酯 (C>17) 色鞣的皮革提高了疏水性 (见第十四章)。下述例子证明了它的疏水效应:

透水性 (DIN 53338)

用烷基异氰酸酯浸涂的皮革	120分
不用烷基异氰酸酯浸涂的皮革	20~30分

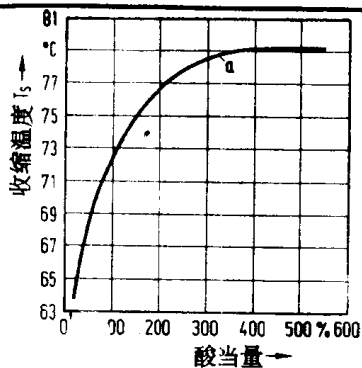


图 10-20 收缩温度 T_s 与异氰酸酯用量的关系
▲—六亚甲基二异氰酸酯

平均分子量500~3000的异氰酸酯预聚体可以作为皮革溶胀再鞣制用分散体。这种产品目前尚无重要的工业意义。

近来, 聚氨酯分散体也用于皮革的鞣制和再鞣制, 首先是用作染色^f的助剂 (见第十四章)。这些助剂为皮革充分吸收, 从而大大地改善了鞣革的染色性质。

再鞣革的彩色强度:

着色剂	不加聚氨酯鞣制剂	加聚氨酯鞣制剂
酸性橙色 7	100	117
酸性橙色 51	100	114
酸性棕色 214	100	138
酸性棕色 328	100	148
酸性黑色 73	100	124

10.2.3.2 表面修饰

皮革的表面修饰系一种对干燥的鞣制革所进行的表面处理，以便改善皮革的色彩、手感和外观等。因此，提高了皮革表面的耐污性和耐水性，并且改善了皮革的耐磨性和耐擦伤性。修饰涂层必须分几次涂覆，并且硬度从第一层到表面涂层逐层提高。修饰层从第一层到最后一层依序称为浸渍层、基础层、着色层和表面修饰层^[84]。

10.2.3.2.1 皮革的浸渍层和基本涂层

皮革表层，即粒面层的粘结性总是不良的，在弯曲和折叠时可产生“细孔(pipeyness)”。为了浸渍，通常将一种异氰酸酯预聚体溶于某种芳烃混合溶剂中并倾注在未涂饰的皮革上。这种皮革可能已用水基丙烯酸酯分散体进行了预处理。该异氰酸酯预聚体（见第十四章）可以改善靠近皮革涂层的粘结强度，并且可以避免弯曲时出现表面缺陷（因为粒面层密实了）。

聚氨酯离聚体分散体应用于底涂层（见第十四章）^[85]。这种分散体可以是阴离子型的，也可以是阳离子型的，通常与溶于有机溶剂中的颜料一并使用^[86]。

10.2.3.2.2 表面涂饰

已经证明，聚氨酯表面涂饰在市场上成功的用于耐久性皮革制品（室内装饰革、工艺制品革和易维护制品）。在这些应用中使用了单组分的水基聚氨酯涂饰材料。

用双组分的聚氨酯涂饰料可以获得更好的结果^[86,87]。大多数齐聚氨基甲酸酯是以其与硝化纤维素制剂和作为硬化剂的一种多功能团异氰酸酯混合物而使用的。这些涂料通常用喷涂法用有机溶液涂覆（见第十四章）。

单组分聚氨酯比双组分聚氨酯更易于涂覆，这是因为它不受适用期的限制。但是，单组分聚氨酯涂饰的皮革的耐磨性、耐溶剂性和耐擦伤性等性能不好。这种聚氨酯可以用脂肪族多异氰酸酯进行交联（见第十四章）。因为使用了反应活性低的脂肪族多异氰酸酯，所以适用期可达3~4天。

水基分散体很少用作表面涂饰料，因为很难由这种分散体获得耐水的涂饰层。耐水涂饰层只能通过交联的方法得到。问题在于要找到一种适当的交联体系，因为皮革通常不能经受高交联温度的作用。羟甲基化合物特别适于作交联剂。

10.2.3.2.3 漆皮

漆皮是一种式样新颖的皮革制品，早期利用亚麻油加工，困难非常大。亚麻油必须与干燥剂（金属氧化物）一同煮沸，然后将其涂覆于皮革上形成弹性薄膜。这种涂料称作“热漆”。用“热漆”制造的漆皮的性能不好，用这种皮革制造的皮鞋耐龟裂性、吸湿性都不好。六十年代初以来，发现了易溶于溶剂中的合适的齐聚氨基甲酸酯和适当的交联剂，因此可以制造出具有优异的脆裂强度、耐水性和高耐擦伤性的漆皮^[81]。

现在，除了这些经典的双组分涂料外，还有能与皮革上湿气反应的高分子量异氰酸酯预聚体。这两种体系都是在室温下或稍高于室温的温度下交联。因此，都叫作“冷漆”。聚氨酯漆完全可以代替。

10.2.3.2.4 薄膜涂饰

聚氨酯和/或硝化纤维素薄膜可以借助粘合剂（例如丙烯酸酯分散体）转移到粒面革上，用作修饰涂层。这种方法的优点是以天然皮革为原料的制鞋厂可以涂覆不同颜色的表面涂饰层。缺点是有大量的薄膜碎屑。然而，这种方法仍可生产出具有金属效果的表面涂饰层（金、银等）^[88]。

粒面革的这种薄膜涂饰法可以代替下一章中叙述的特种工艺方法。

10.2.3.3 特种工艺方法

横剖革片是许多革类制造中的一种必然的副产品，通常用于生产拉绒革（羊皮革）。因为拉绒革的要求依赖于款式流行的倾向，所以这种革片也可以经表面涂饰制成一种人造的具有粒面层的制品。大多数革片用可交联的丁二烯粘合剂进行表面涂饰。少量的用聚氨酯涂饰。

用于涂饰革片的首先是微孔薄膜^[64]。用这种涂膜可以制造出具有人造粒面层的微孔的透水蒸气的人造革，具有非常好的物理性能。

由于这种薄膜的成本相当高，废品率也很高，所以妨碍了市场的扩大。致密的聚氨酯薄膜涂层^[89]除了工业产品外还没有引起市场的重视。革片相对说来是一种不均匀的基材，在涂覆和拉伸时，很容易出现称作“橙皮”状的表面条件。在用这种材料制鞋时，如鞋尖等将很难看，因此这种鞋将无人购买。如果涂层的厚度至少在0.3~0.4mm或者具有微孔结构，那么这种表面效果就可以避免。但是厚的涂层将使材料的硬度比要求的大。

革片表面涂饰领域中这个问题的突破是采用聚氨酯反应性转移涂覆法获得的。

在这种方法中，革面的不规则性得到涂层的大大补偿^[90]。这个方法是按下述方式完成的：将异氰酸酯预聚体和胺类扩链剂计量到混合头中，并且涂在一个临时的载体上；将被涂覆的基材（无纺织物，革片等）置于反应性材料上，经过干燥和硫化，最后从临时载体上取下（图10-21）。当然，也可以采用直接涂覆法，但是，革面的外观很差。

临时载体可以是涂覆工业中用的隔离纸，或者是硅酮革面复制纸。利用硅酮复制纸（纸模）可以制造非常类似皮革的制品。图10-22是涂覆的革片的一张照片。

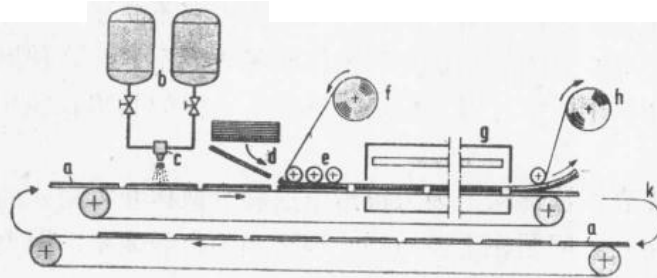


图 10-21 横剖革片的聚氨酯反应性转移涂覆工艺
a—纸模；b—贮罐；c—混合头喷嘴；d—被支承的皮革；e—挤压辊；
f—隔离纸；g—干燥室；h—卷取隔离纸；i—卷取皮革；k—模型返回

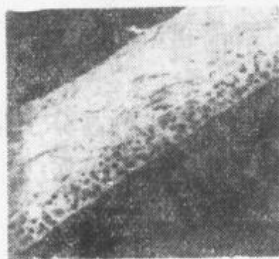


图 10-22 用转移涂覆法
涂覆聚氨酯的革片

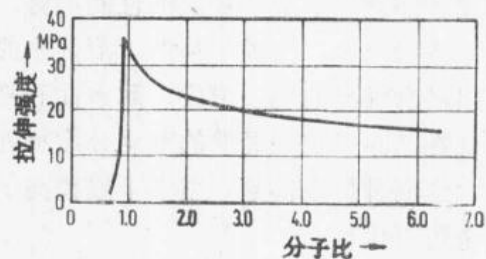


图 10-23 NCO/NH₂ 分子比对拉伸强度的影响

如果各组分按适当比例配合，则革片涂层的物理性能就非常良好。图 10-23 中的例子指出了NCO/NH₂的摩尔比对生成的聚氨酯-聚脲预聚体拉伸强度的影响。任何过量的异氰酸酯都将反应形成缩二脲基团。当胺过量时，涂层失效。

参 考 文 献

1. *Dieterich, D.*: WSCA 51 (1978) 431, 592.
2. *Havenith, L.*, in *H. Kittel* (Publisher): Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Vol. I, Part 2. Berlin, Publisher W. A. Colomb, 1973.
3. *Brushwell, W.*: Farbe Lack 81 (1975) 33.
4. *Brushwell, W.*: Farbe Lack 82 (1976) 134.
5. *Uerdingen, W.*: Double Liaison 24 (1977) 266, 469.
6. *Fleiter, L., M. Dislich*: Farbe Lack 80 (1974) 217.
7. *Comstock, L. R.*: J. Paint Technol. 44 (1972) 574, 75.
8. *Quednau, P.*: Defazet 30 (1976) 2, 65.
9. *van Tongeren, H. P.*: Double Liaison 25 (1978) 272, 144.
10. *Riberi, B.*: Farbe Lack 83 (1977) 701.
11. *Mennicken, G.*: Defazet 30 (1976) 2, 70.
12. *Sukhareva, L. A., G. A. Yubokow, P. I. Zubov*: Colloid J. USSR 35 (1973) 1026.
13. German Patent 1 245 590 (1965) Bayer AG.
14. U.S. Patent 3 380 950 (1964) Bayer AG.
15. *Uerdingen, W., G. Wawra*: FATIPEC Congress Book 665, Budapest. Verein ungarischer Chemiker, 1978.
16. *Berger, W.*: FATIPEC Congress Book 1962, 300. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1962.
17. *Schultze, H.*: Makromol. Chem. 27 (1973) 172, 57.
18. *Riberi, B.*: Holz- Kunststoffverarb. (1979) 130.
19. *Torres, B. R., M. V. Corinas, J. P. Fabregas*: Pinturas Acabados 19 (1977) 89, 36.
20. *Bracco, J. J., J. C. Hixenbaugh*: Metal Fin. 76 (1978) 4, 17.
21. *Yonek, K. P.*: Mod. Paints Coat. 65 (1975) 3, 53.
22. *Beltrami, E., M. DeAngeli, P. Rienzo*: Ind. Vernice 33 (1979) 3, 12.
23. *Sonntag, M., B. Riberi, W. Slawyk*: Defazet 33 (1979) 1, 2.
24. *Kubitz, W.*: Dtsch. Malerbl. 47 (1976) 11, 712.
25. *Orsini, M.*: Peint. Pigm. Vern. 49 (1973) 6, 328.
26. *Kubitz, W.*: FATIPEC Congress Book, 353, Budapest, Verein ungarischer Chemiker, 1978.
27. *Schönfelder, M.*: Defazet 31 (1977) 5, 196.
28. *Wicks, Z. W.*: Prog. Org. Coat. 3 (1975) 1, 73.
29. *Dünwald, W.*: Kunststoffe 62 (1972) 347.
30. *Gruber, H.*: Defazet 31 (1977) 1, 20.
31. DIN 30671, Part 2, Draft April 1979.
32. *Wellner, W., H. Gruber, G. Huttmann*: FATIPEC Congress Book II 293. Amsterdam, Niederländischer Verein von Lack- und Farbentechnikern NVVT, 1980.
33. *Dhein, R., H.-J. Kreuder, H. Rudolph*: Farbe Lack 78 (1972) 1060.
34. *Bunge, W., H. Ehrlicher, G. Kimmerle*: Arbeitsmedizinische Aspekte der Verarbeitung von Lacken im Spritzverfahren, Vol. 4, Heidelberg, Verlag für Medizin Dr. Ewald Fischer, 1976.
35. Bayer AG and CSIRO: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization of Australia.
36. *Reich, F.*: Textilveredelung 11/13 (1978) 454.
37. Bayer AG: Publication FB-V Le 1310/1, Feb. 1973.
38. *Bergs, H., R. Quack*: DOB + Haka-Praxis 7 (1971).
39. Estimation by Bayer AG. *Sucheki, S. M.*: Textile Industries (1976) 24.
40. *Koch, H. J., G. Melandri*: Melliand Textilber. 53 (1972) 984.
41. *Koch, H. J.*: Melliand Textilber. 58 (1977) 319, Bayer: Farben Revue 28 (1977) 35.
42. *Koch, H. J.*: Textil-Praxis Int. 3 (1977) 311.
43. *Thoma, W.*: Bayer Farben Revue 24 (1974) 70.
44. *Gillibrand, J.*: Coated Fabr. 3 (1974) 153; *J. S. Maddams*: J. Coated Fabr. 3 (1974) 164; *D. A. Atkinson*: Eur. Rubber J. (1976) No. 6.
45. *Koch, H. J.*: Melliand Textilber. 51 (1970), J. Coated Fibrous Mater. 1 (1971) 118.
46. *Koch, H. J.*: Melliand Textilber. 52 (1971) 1094.
47. *Koch, H. J.*: Melliand Textilber. 53 (1972) 1272; *H. Neumaier*: J. Coated Fabrics 3 (1974) 181.
48. German Patent 2 754 593, German Patent 2 754 603, US Patent Application 69 421, dated August 24, 1979.
49. *Giessmann, H.*: Melliand Textilber. 51 (1970) 1348.
50. *Puff, W.*: Chemiefasern 15 (1965) 759.
51. German Patent 2 034 536 (1970/72) = British Patent 1 364 488 (1971) Bayer AG.
52. US Patent 3 520 834 (1967/70) Mitsubishi.
53. *Träubel, H.*: Das Leder (1975) 1; *T. Hayashi*: Chemical Economy and Engineering Review 1 (1974) 25.
54. Kunststoff-Berater 9 (1964) 901.

55. *van Vlimmeren, P. J.*: Leder Häutemarkt (1974) 218.
56. *Diebschlag, W.*, et al.: J. Am. Leather Chem. Ass. **71** (1976) 293, Das Leder (1977) 197.
57. *Schreier, W.*: Leder, Schuhe, Lederwaren 1 (1980) 4.
58. Bundesgerichtshof: Das Leder (1977) 149.
59. Trademark DuPont: Corfam.
60. German Patent 888 766 (1951) Bayer AG.
61. German Patent 1 110 607 (1958/61) DuPont.
62. *Zorn, B.*: Textil-Praxis international 29 (1974) 1706, 1711, 1712.
63. Mod. Plast. Int. 12 (1975) 12.
64. *Zorn, B.*: Das Leder 22 (1971) 147.
65. *Pepper, K. W.*: J. Soc. Leather Trades Chem. (1966) 4, note 59.
66. *Fukushima, O., K. Kogame*: Melliand Textilber. (1976) 673, *K. Hoashi*: Japan Textile News 4 (1977) 92.
67. German Patent 1 225 380 (1964/66) Bayer AG.
68. German Patent 1 694 059 (1966/71) Bayer AG.
69. German Patent 1 694 081 (1966/70) Bayer AG.
70. German Patent 1 248 926 (1964/67) Continental.
71. Belgian Patent 719 272 (1967) Bayer AG.
72. German Patent 2 034 537 (1970/72) Bayer AG.
73. Japan Textile News (1980) No. 10, 23.
74. *Toepsch, H.*: Wochenblatt für Papierfabriken 105 (1977) 590, Coating 10 (1977) 162, Papier, Carton et Cellulose 27 (1978) 50.
75. *Dieterich, D., W. Keberle, H. Witt*: Angew. Chem. 82 (1970) 53.
76. 50. Mitteilung, Bundesgesundheitsbl. (1968) No. 25/26, 387, Ergänzung vom 1. 4. 1974; 104. Mitteilung Bundesgesundheitsbl. (1974) No. 17.
77. *Gabriel, G.*: Wochenblatt für Papierfabrikation 103 (1975) 15, 558.
78. *Cech, J. P.*: Southern Pulp and Paper Manufacturer (1977) No. 11, 21.
79. German Patent 2 400 490 (1974/75) Akzo GmbH.
80. German Patent 2 457 972 (1974/76) Akzo GmbH.
81. *Eitel, K.*: Das Leder (1953) 234.
82. German Patent 853 438 (1942/52) Bayer AG.
83. *Träubel, H.*: Das Leder 28 (1977) 150, 182.
84. Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Vol. 16. Weinheim, New York, Verlag Chemie, 1979.
Th. C. Thorstensen: Practical Leather Technology, p. 222. New York, Litton Educational Pub. In. 1969.
85. *Schröer, W.*: Das Leder 25 (1974) 185.
86. *Wuertele, W.*: Leder- und Häutemarkt 24, Techn. Beilage 18 (1972) 100.
87. *Schröer, W.*: Das Leder 20 (1969) 102.
88. *Münch, N.*: Das Leder 22 (1971) 269, J. of the Soc. Leather Trade Chemists 56 (1972) 193.
89. *Herfeld, H., H. Steinlein*: Das Leder 24 (1973) 98, 118.
90. *Träubel, H.*: Das Leder 25 (1974) 162, J. Coated Fabrics 5 (1975) 114.

第十一章 聚氨酯粘合剂

11.1 引言

当今，单一材料所制成的结构通常不能满足现代技术的要求，往往需要采用由不同材料形成的复合结构层压材料，这常常是提供所需综合性能的唯一经济的生产方法。

粘合是一种制造高强度和耐用复合材料的可能的办法^[1,2]。与制造复合材料的其他方法相比，粘合法具有下列几个决定性的优点：复合材料的强度不为缝纫、钉钉、螺钉连接或铆接所降低；同时，其表面不因低温和高温焊接所产生的热应力而出现永久性变化；应变可消散于材料的整个表面上，不产生局部应力；粘合仅使复合材料的重量有轻微的增加。

聚氨酯化学有可能开发许多制造聚氨酯粘合剂的原材料，对粘合技术的进步做出了重要贡献。按照结构和用途，在聚氨酯这类粘合剂中可组成类型完全不同的粘合体系。通常，氨基甲酸酯基团是原来就有的或在涂覆过程中形成的。必须区分：①双组分反应型粘合剂，由低分子量多异氰酸酯和分子量稍低的多元醇组成。两种组分混合之后，在粘合剂中或在粘合层中形成氨基甲酸酯基团（见11.3）；②单组分反应型粘合剂，由可与湿气反应形成粘合层的较高分子量多异氰酸酯聚氨酯组成（见11.4）；③聚氨酯溶剂型粘合剂，由溶解在有机溶剂中的高分子量聚氨酯组成（见11.5）；④双组分溶剂型粘合剂，由单组分溶剂型粘合剂添加作为交联剂的多异氰酸酯衍生而来；⑤分散体型粘合剂，由分散在水中的高分子量聚氨酯组成（见11.6）。

到目前为止，聚氨酯还没有用于热熔型粘合剂。

由其他聚合物组成的溶剂型粘合剂在制鞋、家具和汽车工业中具有很大的技术和经济意义。高分子量聚合物（例如氯丁橡胶、丁腈橡胶和天然橡胶）溶液是在使用前与含有多异氰酸酯（作为交联剂，如11.1中所述）的溶剂混合而成。尽管粘合剂固化时能够形成氨基甲酸酯基团或脲基团，但它们一般不属于聚氨酯类粘合剂。因此，在以下的论述中，我们将不再涉及这些粘合剂。有关它们的制造与应用资料可参看一般性的参考文献^[1,2]。

11.2 多异氰酸酯

最重要的市售多异氰酸酯——甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和六亚甲基二异氰酸酯（HDI）可用作制造粘合剂原材料的原料。就这点而论，它们不能满足聚氨酯粘合剂原材料的要求。用作原材料的异氰酸酯必须满足下列要求：①它们必须能够无条件地根据工业卫生所制定的法规进行加工（即在工作场地不得超过为TDI、MDI和HDI所规定的最低含量）；②粘合剂的另一组分应能快速起反应，形成紧密交联的分子网络，从而形成具有最佳内聚强度和最好耐热性能的粘合层；③异氰酸酯必须具有足够长的适用期（贮存寿命）；④此外，异氰酸酯还必须与粘合剂的其他所有组分互容，以便混合之后能形成均一的粘合剂；

除了上述这些一般性准则之外,还必须根据用途满足一些特定的要求:①浅淡的颜色以及露置于阳光下和与被粘合的基材接触时不变色;②对一种或几种基材具有显著的增粘作用。

有两种多异氰酸酯能满足前四项要求。它们主要用于制造只发生化学反应的简单的双组分粘合剂(见表11-1)。

表 11-1 反应型粘合剂用的多异氰酸酯

多异氰酸酯	PI1	PI2
化学组成	甲苯二异氰酸酯和多元醇的反应产物	4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和聚合多异氰酸酯
固体物含量, %	约 75	无溶剂
溶 剂	醋酸乙酯	
NCO含量, %	13.0 ± 0.5	约 30
密 度(20℃), g/cm ³	约 1.17	约 1.22
粘 度(20℃), Pa·s	2.0 ± 0.5	0.13 ± 0.03
Brookfield LVF 型粘度仪, 规格3, 30转/分		

多异氰酸酯PI1满足颜色浅淡和光照污染性低的要求。用多异氰酸酯PI3、PI4、PI5和PI6可获得高的与不同橡胶的粘合强度(见表11-2)。尽管这几种多异氰酸酯化学结构不同,但都能对各种不同类型的橡胶起到增粘的作用。多异氰酸酯PI3和PI4由于具有广泛的适用范围,因而最为实用。

表 11-2 溶剂型粘合剂用的多异氰酸酯

多异氰酸酯	PI3	PI4	PI5	PI6
化学组成	4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯	芳族多异氰酸酯	硫代磷酸三(对异氰酸基苯酯)	芳族多异氰酸酯
固体物含量, %	约20	约20	约20	约30
溶 剂	二氯甲烷	二氯甲烷	二氯甲烷	醋酸乙酯
NCO含量, %	7.0 ± 0.2	7.0 ± 0.2	5.4 ± 0.2	7.0 ± 0.2
密 度(20℃), g/cm ³	约1.31	约1.31	约1.32	约1.02
粘 度(20℃), mPa·s	3.0 ± 1.0	3.0 ± 1.0	3.0 ± 1.0	3.0 ± 1.0
Brookfield LVF 型粘度仪, 规格1, 60转/分				

对于几种特别难于粘合的橡胶,多异氰酸酯PI5和PI6并非十分有效。可是,这两种多异氰酸酯的特异之处在于颜色浅淡。这就使其可用于粘敏感的浅色材料。

上述所有多异氰酸酯的共性是能够与氨基和酰胺基进行反应。虽然这对粘合层的形成一般不起作用,但是,它们能与所粘合的基材(例如在聚酰胺表面上)形成共价键,确能起到增粘作用。

在皮革粘接试验中使用明胶作模型物质表明, 在异氰酸酯基团和基材的活性基团之间形成共价键, 因此粘合强度就随着异氰酸酯基团浓度的增加而提高^[3]。

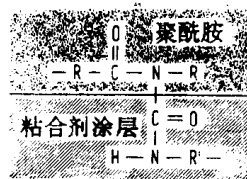


图 11-1 多异氰酸酯与聚酰胺之间形成的共价键

11.3 双组分反应型粘合剂

11.3.1 多异氰酸酯

多异氰酸酯PI1和PI2特别适用于制造双组分反应型聚氨酯粘合剂。含有溶剂的浅色粘合剂可用PI1制造, 而PI2则用于无溶剂的深色粘合剂。由于这两种多异氰酸酯具有高反应性, 故可在相当低的温度下形成粘合层。与其他原材料为基的反应型粘合剂相比, 这往往是一个决定性的优点。

11.3.2 多元醇

各种不同类型的多元醇都可用于生产双组分反应型粘合剂。最为可取的是其性能特别适宜于制造粘合剂的那些多元醇。

聚酯多元醇是反应型粘合剂的一类特别有价值的化学试剂。它们的酯基基团的高极性可以确保对多种材料、特别是塑料具有高的粘合强度。业已证实, 分子量范围为500~3000的液体聚己二酸亚烷基二醇酯尤其有效。表11-3示出几种已经确认的销售产品。

表 11-3 反应型粘合剂所用的聚酯多元醇

多元醇	PO1	PO2	PO3
羟基含量, %	5.0 ± 0.3	3.3 ± 0.2	1.8 ± 0.2
密度 (20°C), g/cm ³	约1.12	约1.12	约1.18
粘度 (20°C), Pa·s	20 ± 3	15 ± 3	25 ± 3
Brookfield LVF 型粘度仪, 规格4, 60转/分			

多元醇PO2对增塑聚氯乙烯具有优异的粘合强度, 因而具有特别重要的意义。与聚酯多元醇相比, 聚醚多元醇尤以较低的粘度而优于前者, 从而特别适用于制造溶剂含量低或无溶剂的反应型粘合剂。

表11-4示出几种重要的聚丙二醇醚多元醇。脂肪醇, 尤其是蓖麻油, 可用于生产粘合剂。蓖麻油与多异氰酸酯的反应速度很低, 故可制成在未催化状态下反应速度很低的粘合剂。由于它们具有长的脂肪酸分子链, 因此交联后的粘合层柔软, 具有良好的抗水解性能。但是, 由于其不饱和特性, 易于氧化。

11.3.3 辅助材料

对于许多应用, 以聚酯或聚醚多元醇和多异氰酸酯为基的粘合剂粘度太高。要使粘合剂

沸石膏 (50%) 10份

多异氰酸酯PI2

76份

使用前临时混入

在20℃下, 适用期约为2小时。

11.3.4 生产与粘合工艺

除了多元醇和多异氰酸酯之间的交联反应之外, 在被粘材料的粘合过程中, 还需用多异氰酸酯作增粘剂。为此, 在许多应用、例如在刚性金属的粘合中, 要添加比化学计算量多达50%的多异氰酸酯。在诸如粘合软质材料这样一些其他的情况下, 添加比化学计算量多达10%的多元醇则更为有利。在这种情况下, 未反应的多元醇起着增塑剂的作用, 使粘合层具有高的柔性。已经证实, 将流平剂、填料、着色剂、抗水解剂、抗氧剂和催化剂所有这类辅助材料连同多元醇加工成一种可贮存的粘合剂组分是可行的。在涂覆之前, 临时进行可能的稀释之后, 逐一地添加稀释的多异氰酸酯作为第二组分。

为避免产生不良的粘合层, 涂覆前必须将粘合剂充分混合到完全均匀的程度。对于反应缓慢的粘合剂, 混合可用手工进行; 如果象在批量较大或者填充填料的粘合剂中那样难以用手工混合时, 则可用简单的搅拌装置进行。反应迅速的粘合剂需要用连续混合装置〔4〕。

根据粘合剂的稠度, 反应缓慢的反应型聚氨酯粘合剂, 在倾撒胶液后, 可用刷子、涂浆滚、沟槽式抹浆刀、涂覆刀和辊筒涂覆器、铸塑法或用喷枪进行人工涂覆。混合和涂覆反应迅速的反应型粘合剂, 则必须使用柱塞泵, 以保证足够的计量精度 (见第4章)。

对于一种反应型粘合剂加工性能的评价, 适用期是极其重要的 (见3.4)。由于交联是不可逆的, 在适用期内粘合剂的粘度不断上升, 直到粘合剂不能继续加工为止。从加工的观点看来, 长的适用期是一个决定性的优点。测定适用期可采用仪器以人工或自动方式进行〔5〕。温度和湿度对适用期有很大的影响。提高溶剂含量可延长适用期。上述情况对于添加填料这类惰性材料的粘合剂也是适用的。

11.3.5 粘 合 层

聚氨酯粘合剂薄膜的内聚力主要取决于由粘合剂组分的性质所决定的交联密度、分子量、官能度和交联网络的立体化学要求。由于聚酯多元醇能以任意比率进行混合, 它们的混合物确能不同程度地影响粘合层的强度。在用多异氰酸酯PI1和多元醇PO1与PO3混合物制得的粘合剂薄膜上测定的值示于图11-2。

在任何情况下, 多元醇与多异氰酸酯的比率对交联密度都有决定性的影响。如果采用非化学计量比率, 则在某种程度上会干扰按化学计量比率混合时聚氨酯网络的非常规则的形成。

一般说来, 多异氰酸酯过量会使粘合剂薄膜变硬; 而多元醇过量则会使粘合剂薄膜弹性增高。使用脂肪醇或蓖麻油也能取得这样的效

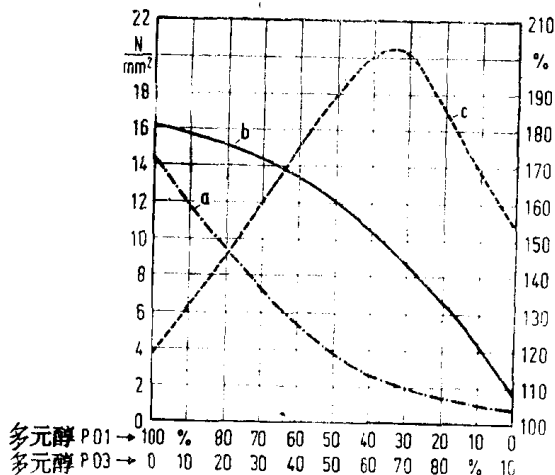


图 11-2 以聚酯多元醇混合物和多异氰酸酯制得的粘合剂薄膜的性能在23℃下, 按DIN53504, 用S2哑铃形试片, 以200毫米/分的拉伸速度进行测定。
a—100%定伸强度, N/mm²; b—拉伸强度, N/mm²; c—扯断伸长率, %

果。

交联密度最高的粘合层，拉伸强度和剪切强度亦最高；降低交联密度会使弹性增高，但粘合层的强度则下降。这种情况与较高的剥离强度有关，尤其是在较低的温度下。一般说来，粘合层的耐高温、耐水、耐增塑剂、耐脂肪、耐油和耐一般老化性能随交联键密度的增大而提高。

11.4 单组分反应型粘合剂

双组分粘合剂具有许多优点，但是，混合和计量耗费工时并使成本提高。用户在使用前进行混合和计量时确实经常出现差错。在适用期内，粘合剂的性能，如可涂覆性和渗透性，也确实发生变化。针对这些不足之处，开发了单组分粘合剂。

11.4.1 端基为异氰酸酯的聚氨酯

采用与湿气反应性高的异氰酸酯制造这种单组分粘合剂似乎是最适宜的。

结构简单的低分子量多异氰酸酯与湿气反应会形成质地硬脆的粘合剂薄膜。即使剥离应力较低时，粘合层也会破坏。以多异氰酸酯和低分子量多元醇制得的结构简单的异氰酸酯聚氨酯，如多异氰酸酯PI1，亦会出现这种现象。

只有采用高分子量异氰酸酯聚氨酯才能获得性能适宜的粘合层。这种以异氰酸酯为端基的聚氨酯，也称为“预聚体”或“预加合物”，可以用过量的多异氰酸酯和高分子量羟基聚酯或聚醚多元醇制得（见第2章）。多异氰酸酯的过剩数量和主体材料的官能度必须达到良好的平衡，这样才能使粘合层具有符合要求的强度、抗耐性能和弹性，并且保证异氰酸酯聚氨酯具有适当的贮存稳定性。表11-5所列产品IP1能满足上述要求。

表 11-5 多异氰酸酯基聚氨酯粘合剂

异氰酸酯基聚氨酯	IP1
浓度, %	约70
溶剂	醋酸乙酯
NCO含量, %	1.7 ± 0.3
密度, (20℃), g/cm ³	约1.03
粘度(20℃), Pa·s	4 ± 2
Brookfield LVF型粘度仪, 规格3, 30转/分	

由于端基为异氰酸酯的聚氨酯只与湿气进行反应，因此需要有足够的湿度进行固化。必须保持不低于40%的相对湿度，必要时可使用增湿器。

11.5 溶剂型粘合剂

由高分子量的主要为弹性的聚合物和有机溶剂组成的粘合剂，称为溶剂型粘合剂。与各种反应型粘合剂相比，溶剂型粘合剂的技术和经济意义要大得多，因为它们加工更容易，也更经济。溶剂型聚氨酯粘合剂是由高分子量的羟基聚氨酯组成。可以添加多异氰酸酯作交联

剂。此外，某些添加剂也是重要的。

11.5.1 分子末端带羟基的聚氨酯

用作粘合剂的羟基聚氨酯是按照二异氰酸酯加成聚合工艺、用二异氰酸酯将二醇转化而制取的，二醇组分的加入量比化学计量稍高。除市售的二异氰酸酯之外，主要使用高分子量聚酯二醇。羟基聚氨酯的质量主要取决于所使用的主体材料的种类和数量。其纯度对形成至少为100000的适当分子量和符合要求的溶解度尤为重要。

这些羟基聚氨酯是羟基含量非常低 (<0.1%) 的，但是溶液粘度、结晶趋向和热塑性显著不同的可溶性弹性体 (见第三章，表11-6)。

表 11-6 用于粘合剂的羟基聚氨酯

聚 氨 酯	溶液粘度 ^① 23℃, Pa·s	结 晶 趋 向	热 塑 性
HP1	0.2±0.1	慢	高
HP2	0.2±0.1	中 等	高
HP3	0.6±0.2	中 等	高
HP4	0.6±0.2	快	高
HP5	0.6±0.2	慢	高
HP6	1.2±0.2	快	低
HP7	0.6±0.2	很 快	高
HP8	1.2±0.2	很 快	中 等
HP9	1.2±0.2	很 快	低

①表中15%(重)的甲乙酮溶液。

11.5.2 辅 助 材 料

溶剂是甲乙酮和丙酮，有时与醋酸乙酯和甲苯一起使用。氯化烃类溶剂用于特种粘合剂。

在用羟基聚氨酯生产溶剂型粘合剂时，也可添加其他聚合物，如丁腈橡胶、氯化PVC、氯化橡胶或氯化石蜡、氯乙烯与醋酸乙烯共聚物、乙酰纤维素、硝化纤维素、烷基酚醛树脂、萘烯酚醛树脂、松香酯、古马隆树脂、环己酮甲醛树脂以及邻苯二甲酸酯树脂。

通常，以羟基聚氨酯为基的粘合剂不加填料。在某些用途的粘合剂中，加入粒子极细的二氧化硅，以使粘合剂具备适当的流变性。着色剂和水解稳定剂与反应型粘合剂相同。为了交联羟基聚氨酯，要加入多异氰酸酯，并按11.2中所述的依据进行选取。以20%固体含量的聚氨酯溶液为基准，最佳交联要求：多异氰酸酯PI3、PI4、PI5和PI6约为10%重量份，多异氰酸酯PI1为5%重量份。

11.5.3 生产与粘合工艺

溶解羟基聚氨酯可以用带有低转速搅拌器的结构简单的密闭罐进行；如果速度更快些，则可用市售的高速溶解设备进行。在溶解树脂等其他聚合物时，以先用溶剂溶解再加入到聚氨

酯中为宜。

单组分溶剂型粘合剂配方C:

聚氨酯HP9	18重量份	甲乙酮或丙酮	60重量份
粒子极细的二氧化硅	2重量份	醋酸乙酯	20重量份

双组分溶剂型粘合剂配方D:

聚氨酯HP4	18重量份	甲乙酮或丙酮	60重量份
极细粒子的二氧化硅	2重量份	醋酸乙酯	20重量份
使用前加入			
多异氰酸酯PI5,	5重量份		

并充分混合。20℃下的适用期约为24小时。

以聚氨酯为基的溶剂型粘合剂可用刷子、刮刀、辊筒涂覆器或喷枪进行涂覆。涂覆装置的选择主要由被粘基材的种类和粘合面积的大小以及粘合剂的流变性能决定。粘合剂几乎是涂于两个粘合面上。在加工由双组分溶剂型粘合剂和多异氰酸酯构成的双组分粘合剂时，应注意其适用期。以羟基聚氨酯HP1、HP2、HP3和HP5为基的粘合剂应用时无需加热活化，用“接触式粘合方法”即可。但是，其接触期限（“间隔时间”）很短。基本上不受温度和湿度等外部环境条件影响的更为有效的与安全的加工可用加热干燥和活化方法进行，其中包括用红外线辐射加热使粘合剂层干燥和活化这类方法。

“闪蒸”或“热震”活化尤为适宜。用这种方法，实际上只有粘合剂层而不是粘合剂所涂覆的材料受热，因此这种材料既不会损坏，也不会产生变形。

11.5.4 粘 合 层

羟基聚氨酯低于40℃时即部分结晶。这种结晶化作用使得粘合层具有很高的内聚强度和弹性。在从高于40℃时所存在的非结晶状态冷却期间，在溶剂从粘合剂层中挥发之后，各种羟基聚氨酯出现不同的结晶倾向。这种情况下可通过测量肖氏硬度得到证实（图11-3）。

正如比较两种聚氨酯的结晶速度和粘合层固化（图11-4）所示，各种聚氨酯的结晶倾向

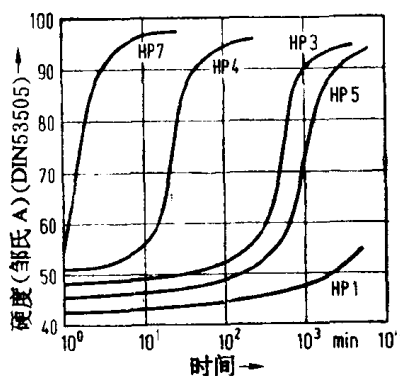


图 11-3 羟基聚氨酯的结晶化

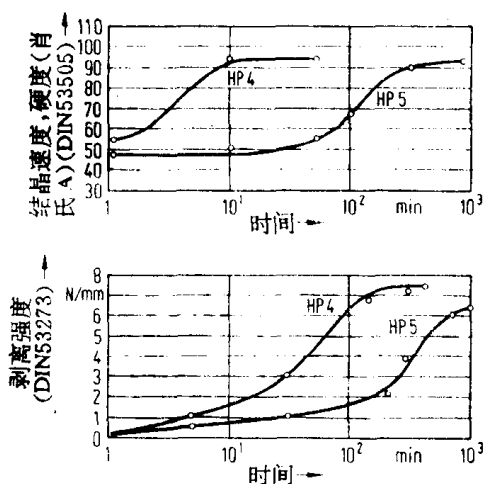


图 11-4 羟基聚氨酯的结晶化和粘合剂层的固化

在很大程度上决定着粘合层的固化。添加多异氰酸酯可大大提高40℃以上温度下的粘合强度（图11-5）。

以HP4~HP9聚氨酯为基的粘合剂，在粘合高增塑的聚氯乙烯时，能产生优异的粘合强度和稳定性。即使不用多异氰酸酯交联，用HP4聚氨酯为基的粘合剂粘合的聚氯乙烯材料甚至几年之后亦具有优异的不变的强度（表11-7）。

所有的羟基聚氨酯，尤其是用多异氰酸酯交联时，都能使粘合层具有高的耐油和耐脂性能^[6]。

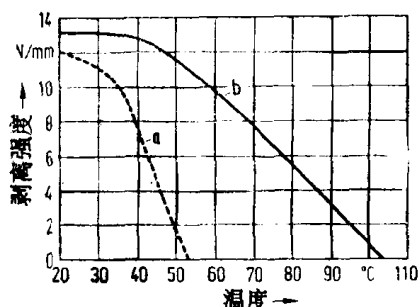


图 11-5 不用或用多异氰酸酯交联的羟基聚氨酯的高温粘合强度。粘合基材为含30%邻苯二甲酸二辛酯的聚氯乙烯
a—HP4； b—HP4+10%PI3

表 11-7 羟基聚氨酯粘合层的耐增塑剂性能

聚氯乙烯材料用的增塑剂	在20℃下贮存后的剥离强度, N/mm		
	当 时	一 年 后	二 年 后
30%邻苯二甲酸二辛酯	8.8	9.0	9.2
45%邻苯二甲酸二辛酯	5.4	5.4	6.1

11.6 分散体型粘合剂

如果配比适当，以聚氨酯水分散体为基的粘合剂具有许多分散体型粘合剂的优点，即，不含溶剂，因而对环境的污染程度也较小。

11.6.1 制 造

不用或只用少许乳化剂生产的在其聚合物链上带有离子基团的聚氨酯水分散体，对于粘合剂的生产来说是特别令人感兴趣的（表11-8）。

表 11-8 粘合剂用的聚氨酯分散体

聚氨酯分散体	PD1	PD2
固体含量, %	约40	50
平均粒子尺寸, μm	约0.2	0.1
pH值	约8	7
粘度(23℃), Pa·s	约0.1	1.0
Brookfield LVF型粘度仪, 规格3, 30转/分		

11.6.2 辅 助 材 料

聚氨酯分散体本身就已经是一种性能优异的粘合剂。但是，为了防止粘度较低的分散体过多地渗入质地疏松的材料中，从而防止漏粘，建议添加适当的增稠剂，如5%聚乙烯醇水溶液。

聚氨酯分散体与许多其他聚合物（如醋酸乙烯和丙烯酸酯的均聚物和共聚物）和树脂

(如萘烯酚醛树脂、炔类树脂和松香酯)具有相容性。与这些聚合物并用可以获得特殊的粘合效果。

11.6.3 粘 合 工 艺

利用聚氨酯分散体能够制得机械稳定性良好的粘合剂。这种粘合剂可以用刷子、刮刀、涂浆滚或喷枪进行涂覆。湿态粘合原则上是可能的。但是,如果为了使加工更经济而采用热活化法的话,则应注意保持足够高的活化温度。通常,高于溶剂型聚氨酯粘合剂所采用的活化温度是必要的。

11.6.4 粘 合 层

正如溶剂型聚氨酯粘合剂一样,配比适当的聚氨酯分散体型粘合剂,由于具有极性,对许多材料,包括聚氯乙烯,均具有良好的粘合性能。除了丁腈硫化橡胶之外,对橡胶材料的粘合效果欠佳。但是,通过卤化处理,对许多品级的丁苯橡胶和油充橡胶的粘合强度可以提高到适合于粘接鞋底的程度。

基于这种聚合物由其离子键特性所提供的结晶性,聚氨酯分散体可以形成高内聚强度的粘合膜。作用于离子中心之间的可以形成与单组分溶剂型聚氨酯粘合剂相类似的耐热粘合层。粘合层的耐增塑剂、耐油和耐脂性能也同样出色。粘合层的耐湿气和耐高温气候性能与中等结晶程度的聚氨酯大体相同。

11.7 应 用 领 域

聚氨酯粘合剂由于具有优异的性能、简单而经济的粘合工艺、以及粘合层的高强度和耐增塑剂性能,已广泛地应用于许多领域。下面,将就其中的几个应用领域加以扼要的叙述。

11.7.1 制 鞋 工 业

在氯丁橡胶粘合剂不能完全满足要求的情况下,聚氨酯粘合剂特别适用于粘合制鞋材料,如聚氨酯整体表皮泡沫鞋底(见第七章)、聚氨酯弹性体(见第八章)以及热塑性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶等。对于粘合增塑剂含量高、未加或仅含少量填料的聚氯乙烯压模鞋底尤为必不可少。同时,在粘合合成材料鞋面、特别是粘合以增塑聚氯乙烯涂覆织物鞋面时,亦必须采用。

最好使用以聚氨酯HP4、HP6、HP7、HP8和HP9为基的粘合剂。选择各种类型的聚氨酯,在多数情况下采用并用方式,要考虑工艺因素,如粘合层的固化速度、热活化简易程度。诸如粘合强度、抗耐性能如耐水解性能等性能也必须加以考虑。在大多数情况下,粘合剂都要与多异氰酸酯PI3、PI4、PI5和PI6联用。只要对被粘材料的粘合力和粘合层的高温性能没有特殊要求,可以采用以聚氨酯HP6和HP9为基的单组分粘合剂。在一般情况下,粘合剂用“闪蒸”或“热震”活化法加工,这些方法尤其适用于热敏基材。即使只经过短短的几秒钟模压后,粘合剂层即有很高的强度,特别是在加入多异氰酸酯交联剂的情况下。在多数情况下,粘合层的最高的粘合强度高于所粘合基材的强度。同样,如果将所粘合的基材表面进行充分打毛处理并加入多异氰酸酯PI3、PI4和PI5作交联组分,对以天然橡胶、丁苯橡胶、油充橡胶和丁腈橡胶为基的许多硬橡胶鞋底进行剥离试验时,都是在所粘合的鞋底材料上产

生损坏。然而，有时对于绉片天然橡胶鞋底、硬度较低的橡胶鞋底和以热塑性苯乙烯-丁二烯-苯乙烯橡胶为基的鞋底，即使对所粘合表面进行充分打毛，也可以观测到粘合强度不足。对于这类鞋底材料，表面卤化处理（例如用三氯异氰尿酸的醋酸乙酯溶液）可以获得满意的粘合效果。

在制鞋工业中，以聚氨酯HP4为基的粘合剂所占据的一个令人感兴趣的应用领域是向鞋面上直接注射模塑增塑聚氯乙烯鞋底。在高效加工条件下，鞋底成型可在几秒钟之内完成。

适当的增粘剂对于将聚氯乙烯鞋底牢固地粘合在皮革鞋面上是必不可少的。它们可以用聚氨酯HP4和HP6和多异氰酸酯PI3、PI4、PI5和PI6制取，并在将鞋底模制到鞋面上之前，涂覆在鞋面上即可。

在制鞋工业中，只有对要求最大强度值和抗耐性能的那种特殊粘合层，例如将橡胶鞋底粘合到高脂含量的防水皮革为基的鞋面上时，方考虑使用以多元醇PO1、PO2、PO3和多异氰酸酯PI3、PI4、PI5、PI6为基的反应型粘合剂。高浓缩的粘合剂粘度低，因而能够充分地渗入质地疏松的基材中。这种粘合层的强度很高，耐水、耐油、耐脂和耐热性能亦极佳。

这些粘合剂的加工并非没有问题。粘合剂的适用期短，模压时间长。但是，用红外光辐射预先干燥粘合层，可以缩短模压时间。

11.7.2 塑料的粘合

聚氨酯粘合剂对多种塑料均具有优异的粘合性能。这种粘合性能起因于下列几个因素：①粘合剂中所含的异氰酸酯基团能够与塑料的反应性基团形成化学键；②在聚氨酯基团之间形成氢键合；③酯基基团的极性特性；④亚甲基链节的范德华力。

聚氨酯粘合剂适用于粘合热塑性塑料，如硬质聚氯乙烯、纤维素酯、聚碳酸酯和以不饱和和聚酯为基的聚合产品即硬塑料。经适当的物理或化学预处理之后，聚氨酯粘合剂还能用于粘合聚烯烃和卤化烃塑料。

以多元醇PO1和多异氰酸酯PI1为基的反应型粘合剂特别适用于接触型粘合剂不能适用的且形成暗销接合、楔形榫接合或栓钉连接的场合。如果为了粘合后立即进行下步施工而要求高的速粘强度，必须使用以聚氨酯HP1和HP3为基的粘合剂，如有必要，则同时使用多异氰酸酯PI1作为反应型接触粘合剂。

表 11-9 塑料的粘合

	以PO1和PI1为基的粘合剂		以HP3和PI1为基的粘合剂	
	剪 切 强 度, N/mm ²			
	1 天 后	9 天	1 天 后	9 天
硬质聚氯乙烯	3.6	3.8	3.6	7.1 ^①
醋酸纤维素	4.5 ^①	4.7 ^①	1.8	5.5 ^①
聚碳酸酯	1.4	7.0	4.4	5.0
聚酰胺	3.6	3.9	2.6	3.6
聚酯	9.7	11.9 ^①	7.2	11.5 ^①
ABS	9.0 ^①	9.5 ^①	2.7	8.0 ^①
丙烯酸聚合物	3.6	3.8 ^①	4.7	9.3 ^①

①表中基材破坏。

如果要求敞口粘性时间,最好使用以聚氨酯HP1为基的粘合剂。应用实例是粘合软质聚氨酯泡沫。

但是,如果快速固化和高粘合强度是更为重要的话,则建议使用以聚氨酯HP3为基的粘合剂。正如已经提到的那样,只应使用以聚氨酯HP4~HP9为基的双组分粘合剂和以HP6、HP8与HP9为基的单组分粘合剂粘合高增塑剂含量的聚氯乙烯塑料。

用热活化法加工这些类型的粘合剂来粘合塑料,实践证明往往是不可能的。否则,用冷粘法时,接触粘合时间非常有限,必须精确地掌握。聚氨酯HP5有可能制造能以长得多的接触粘合时间粘合增塑聚氯乙烯材料的粘合剂。在某些溶剂中,聚氨酯HP4和HP5相互间互溶性甚好。因此,对于许多应用,例如轿车和手提包工业中粘合聚氯乙烯人造革,可以制造符合最大敞口时间和固化要求的粘合剂。

以聚氨酯HP4、HP5和HP6为基的粘合剂也正越来越多地用于粘合低增塑剂含量的聚氯乙烯塑料。这些粘合剂不会产生含稳定剂的丁腈橡胶粘合剂经常出现的变色现象。

塑料的静电植绒是塑料粘合的一个特殊的应用领域^[7]。在整个塑料面积上都应产生植绒的情况下,可使用以多元醇PO3和多异氰酸酯PI1为基的反应型粘合剂来粘合植绒短纤维。对于带有图案的植绒,在这种情况下所强调的是具有良好轮廓清晰度,最好采用以聚氨酯HP2和多异氰酸酯PI1为基的粘合剂。对于高增塑剂含量聚氯乙烯的整个面积植绒或图案植绒,目前只有以聚氨酯HP4、HP5和多异氰酸酯PI1为基的粘合剂。用上述几种粘合剂,植绒短纤维可以粘合得非常牢固和耐久。由于有较低的可燃性和长的敞口时间的要求,一般使用低挥发性溶剂制造植绒用粘合剂,例如乙二醇单甲醚醋酸酯(甲基乙二醇醋酸酯)和1,3-丁二醇单甲醚醋酸酯。

11.7.3 包装应用

在很长的时期内,简单的赛路玢薄膜已成功地应用于干燥物品的包装。为了满足消费者包装其他食品如糊状以至液体食品的要求,正在设法开发透明包装材料。业已发现,塑料薄膜复合材料是适宜的材料,尤其是以聚乙烯薄膜与赛路玢、聚丙烯、聚酰胺或聚对苯二甲酸酯薄膜构成的复合材料。包装材料内侧用聚乙烯薄膜衬里可热封闭,不透液体。

考虑用于这类复合材料的粘合剂必须是透明的;并且当要直接与食品接触时,必须符合政府为这种用途制定的卫生法规。

就粘合层本身来说,仅次于足够的强度和最小的变色趋向的,是要求低温下,如在深度冷冻条件下也能保持的尽可能高的弹性。适当配合的聚氨酯粘合剂能满足上述所有要求^[8]。在干燥和未固化强度方面,粘合剂必须根据被粘合的塑料复合材料和所用的设备加以调节。湿气固化的IP1类异氰酸酯聚氨酯或用多元醇PO1、PO2和多异氰酸酯PI1制得的反应型粘合剂用于制造简单的赛路玢和聚乙烯层合材料。以用多元醇PO3的聚氨酯HP2(个别情况下为HP3)和多异氰酸酯PI1制得的粘合剂用于比较难粘的聚乙烯-聚四氟乙烯或聚乙烯-铝-聚四氟乙烯复合材料。

以多异氰酸酯PI1为基的聚氨酯HP1和HP2在自动化生产聚乙烯交叉底阀袋中具有特殊的用途。

11.7.4 服装工业

软质聚氨酯泡沫与织物的层合材料用于制造外衣。目前正使用以聚氨酯HP1、HP3和多

多元醇PO₃以及多异氰酸酯PI₁为基的粘合剂。

使用适当的涂覆工艺，能够制造手感甚软和优异透气性能的复合材料。粘合层的机械强度高于泡沫的强度。水和汽油对这种层合材料不产生有害影响，因而可以用添加比较柔和的洗涤剂的水或汽油进行洗涤。氯化烃类溶剂不能溶解粘合层，但会使泡沫和层合材料溶胀。在这种情况下，该复合材料不应承受机械应力。干燥后，即可恢复其原来的强度。对于全面植绒或图案植绒，与塑料植绒一样，可以使用以多元醇PO₃、聚氨酯HP2和多异氰酸酯PI₁为基的粘合剂。这类纤维植绒，因植绒有优异的粘合性能，因此具有良好的抗水洗和干洗性能。

11.7.5 汽车工业

在汽车工业中，以多元醇和多异氰酯PI₁与PI₂为基的反应型粘合剂有可能用于制造抗高应力的密封剂和粘合耐燃油和滑油过滤器元件。因此，它们在汽车发动机部位获得非常重要的应用。

大体上，在汽车内部使用以羟基聚氨酯和多异氰酸酯PI₁为基的粘合剂。增塑聚氯乙烯主要用于包覆车内部件，例如用塑料板包覆车内壁板。以聚氨酯和多异氰酸酯^[9]为基的溶剂型粘合剂以及以聚氨酯为基的分散体粘合剂正用于这一应用领域。以聚氨酯HP2（如有必要，可混入多元醇PO₃）和多异氰酸酯PI₁为基的粘合剂可用于汽车部件，如工具箱的装饰植绒。以多元醇PO₄和多异氰酸酯PI₂为基的反应型粘合剂对于商用车辆用的复合材料越来越重要^[10]。这种复合材料强度高，刚性大，并且重量轻，因而受到高度的重视。以玻璃纤维增强塑料、涂漆或镀锌钢板或铝板作外保护层、以绝热泡沫（聚氨酯、聚氯乙烯或聚苯乙烯泡沫）作内芯的复合材料，可以用于制造冷藏车。以多元醇PO₄和多异氰酸酯PI₂为基的粘合剂的一个令人感兴趣的用途是用泡沫材料绝缘的液化气罐车。

11.7.6 建筑业

和制造汽车工业用的复合材料完全一样，以多元醇PO₄和多异氰酸酯PI₂为基的粘合剂可用于生产住宅和商业建筑的泡沫夹层构件。塑料或金属板用作外保护板，内芯材料则由石棉、聚苯乙烯和硬质聚氨酯泡沫构成。

在建筑物的内装饰中，以多元醇PO₄和多异氰酸酯PI₂为基的粘合剂特别适用于粘合在苛刻条件下使用的橡胶地板，例如人员来往频繁的办公室的地板。

参 考 文 献

1. Michel, M.: Adhaesion and Klebtechnik, Page 8, München, Carl Hanser Verlag, 1969.
2. Skeist, I.: Handbook of Adhesives, 2nd Edition, New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1976.
3. Eftimova, R., P. Zwetkoff: Adhäsion 20 (1976) 100.
4. Engeldinger, H. K., Z. Aggias: Adhäsion 18 (1974) 270.
5. Engeldinger, H. K.: Adhäsion 19 (1975) 312.
6. Fischer, W.: Schuhtechnik 70 (1976) 771.
7. Maag, U.: Adhäsion 20 (1976) 173.
8. Lucke, H.: Kunststoffe und ihre Verklebung, Page 93, Hamburg, Verlag Brunke Garrets, 1967.
9. Mueller, H., U. Rohleder: Adhäsion 23 (1979) 208.
10. Aggias, Z.: Adhäsion 17 (1973) 384.
11. Aggias, Z., H. K. Engeldinger: Gummi Asbest Kunstst. 8 (1980) 526.

第十二章 聚氨酯和异氰酸酯粘结剂

12.0 引言

聚氨酯当与各种不同材料的表面相接触时,具有显著的现场粘合强度。然而,这部分地是基于范德华力的作用,但除此之外,还通过异氰酸酯与基材的反应性基团进行反应而形成的真正化学键所致。聚氨酯的粘合性能在意义非常重要的工业用聚氨酯复合材料如硬质泡沫夹层板、泡沫绝热装置和泡沫绝热铝型材的开发中是一个重要因素(见6.7)。

粘结软质泡沫(泡沫碎屑)已在前面5.1.1.5中做了叙述,而用聚氨酯作粘合剂的原材料也在第十一章中做了说明。有关用聚氨酯和异氰酸酯进行粘合的其他一些重要问题将于本章加以概述。

根据所采用的粘结剂,基本上可分为两种方法:聚氨酯粘结;异氰酸酯粘结。

对于聚氨酯粘结法,使用湿气固化体系或双组分常温硫化体系作为粘结剂。其中,后者可以在反应活性方面加以调节,以使之符合加工条件。在特殊情况下,还可采用聚氨酯分散体。除了粘合强度之外,这种分散体还具有成膜性能。

采用异氰酸酯粘结法,固化是在有湿气存在的情况下,必要时在有催化剂存在的情况下,在较高的温度下,随着形成芳基聚脲而发生的。此外,异氰酸酯还能与粘合基材的反应性基团形成真正的化学键。与弹性的聚氨酯粘合层相比,异氰酸酯粘合层刚性更大,疏水性也更强。

采用粘结无机或有机的天然产品的方法制造工业用材料具有极其重要的商业意义。其主要原因有二:第一,所采用的基本原料几乎是取之不竭的,或由自然界不断地再生出来的;第二,取决于石油储量的化学粘结剂的大量消耗是有限的,它们在复合材料中的用量仅仅占有很小的比例。可是,最终产品的性能却在很大程度上由粘结剂的性能所决定。

粘结工艺通过以经济的手段重复利用废旧产品,例如用废旧轮胎制得的废橡胶、废泡沫等而开辟了生产具有高使用价值的工业用材料的可能性。

一种特别令人感兴趣的工业应用是使用聚氨酯分散体作为玻璃纤维粘合剂。这种聚氨酯分散体能满足有关成膜性和玻璃纤维的粘合性能的非常特定的要求。玻璃纤维增强塑料的性能在很大程度上取决于塑料基体材料与玻璃纤维表面的粘合强度。

12.1 林业和农业产品的粘结

在家具、建筑、包装和汽车工业中,以薄木片、木屑和木纤维制造的板材和模制构件用结构材料具有很大的需求量。这些结构材料是用合成树脂为基的粘结剂通过加压和加热而制得的。在制造粒子板和模制构件时,通常使用由甲醛和脲、甲醛和蜜胺或/和苯酚转化而成的水溶性缩聚树脂。最近,异氰酸酯粘结剂的用量也在日益增加。它们在加工和性能方面具有明显的长处,以此可以弥补材料价格较高的缺点^[1]。自1973年以来,几项施工建筑的批

准^[2-7]，为异氰酸酯粘结剂在建筑工业中的应用开辟了道路。在这些应用中，按照 DIN 68763，要求使用V20、V100或V100G等级的材料。最近公共管理机构就控制甲醛污染问题所规定的要求^[8]进一步增强了对不含甲醛的异氰酸酯粘合剂的兴趣。在此期间，几百万平方米的粒子板和模制构件用异氰酸酯为基的粘结剂制造出来，从而证实了这种粘结剂的有效性和实用性。另外，异氰酸酯粘结剂使得林业和农业产品（如森林生化物、禾秆和谷壳等）的利用也成为可能，虽然以前认为这些产品的粘结是困难的，甚至是不可能的。

12.1.1 林业产品的粘结

12.1.1.1 制造

含有木质纤维素的材料，如木材和草本植物具有反应性氢原子，能与NCO基团形成化学键。用异氰酸酯粘结的粒子板的高粘结性能部分地起因于这种化学键的形成。除此之外，NCO基团和水的反应在粘结过程中也起着极为重要的作用^[8*]。

到目前为止，MDI类异氰酸酯已证明是制造粒子板的最好粘结剂组分^[9-11]。这类异氰酸酯在加工工艺和最终产品性能方面均能产生最佳效果。它们亦能根据标准工业卫生安全措施安全地进行搬运（见第14章）。在10~30℃的温度下大约六个月的贮存稳定期足以满足实际使用要求。异氰酸酯为基的粘结剂一般可以用标准粒子板生产设备进行加工^[12]。然而，这需要专门的技术。只要使用无水异氰酸酯，木屑就不必预先进行严格的干燥处理，相反能够在具有较高湿气含量的情况下进行加工。这样就可以节省干燥加工费用，减小干燥器起火的危险性。由于在热模压时出现的蒸汽鼓泡问题较少，因此允许使用更大比例的细粒子。同时，亦可加工湿气含量变化不定（0~25%）的木屑^[13]。石蜡乳液或熔融石蜡可用作防水剂。在多数情况下，这些防水剂是用混合器另行加入的。通常，在制造MDI粘结剂时，不使用催化剂或其他添加剂，因而无需制备粘结剂混合物，也没有液体废物产生。经粘结剂处理的木屑在室温下的贮存稳定期大约为5小时。在木屑湿气含量较高的情况下，高的贮存温度会缩短贮存稳定期。木屑在低温下没有粘性，因而具有很好的流动性。但是，由于同一原因，这种木屑不适用于制造预制板。

在模压期间，温度可在120~250℃之间的很大范围内变化。用高频加热法，180~250℃的固化温度下固化压合板的内芯，可使强度显著提高，并可节约大量的粘结剂^[14]。模压板的压力范围与用普通粘结剂时相同。与用酚醛树脂粘结剂相比，模压时间可以缩短大约10%~30%，这样，加工成本也可降低。在加压和加热条件下异氰酸酯与金属的粘合问题，可以采用在金属表面上喷涂隔离剂的方法加以克服。例如，适合于这种隔离作用的是某些以水溶液形式喷涂的盐类^[14*]。还可以使用隔离纸、薄木片、未经处理的木屑，或者与普通粘结剂掺合的木屑构成的表面层，这种表面层是在模压过程中粘合的。

一项全新的发展是应用水乳液形式的异氰酸酯。这一发展开辟了异氰酸酯在木屑表面上得以更均匀地分布的可能性。这对于使用少量粘结剂，例如在V20等级压合板中那样，尤为重要^[15]。可以采用经改性后可乳化的MDI类异氰酸酯（E-MDI），亦可将乳化剂水溶液与未改性的MDI同时涂覆^[16*]。但是，在某些情况下，以高剪切力进行混合是必要的。

在特殊情况下，异氰酸酯与缩聚树脂并用也可能具有许多好处。可以分别或以混合物的形式同时进行涂覆^[17,18]。

12.1.1.2 性能

异氰酸酯粘结剂粘结的粒子板的性能取决于异氰酸酯的性质。MDI和TDI粘结剂的比较

示于表12-1^[13]。MDI或E-MDI为基的粘结剂可以制造高强度的耐湿粒子板，能够长期耐水

表 12-1 用不同异氰酸酯作粘结剂的三层试验粒子板(厚度16mm)的性能

异氰酸酯的种类	异氰酸酯的含量 (以干木屑计), %	密 度 kg/m ³	厚度膨胀率, %		内部粘接强度 MPa		弯曲强度, MPa
			水浸2h	水浸24h	V20	V100	
MDI	6	650	10.4	16.1	1.09	0.33	26
TDI	6	650	5.7	20.1	0.28	—	12
	6	850	4.3	19.5	0.91	0.08	26

煮沸以及耐碱和耐甲醛腐蚀。在变化的气候条件下，以MDI粘结的粒子板比之普通粘结剂粘结的粒子板所具有的更好性能是用三年室外天候暴露期间的重要变化来表示的(见图12-1)。从MDI、脲醛树脂(UF)和酚醛树脂(PF)粘结的粒子板不同的等温吸附线可以看出，MDI粘结的粒子板在高相对湿度条件下具有典型的较低吸水性(见图12-2)^[19]。V20和V100等级粒子板内层粘结强度对异氰酸酯用量和密度的依赖关系表明，采用低异氰酸酯用量和低密度可以制造出乎意料的高质量粒子板(见图12-3和图12-4)。长时间的煮沸试验证明，异氰酸酯粘结层具有优异的水解稳定性。经2小时煮沸后，内层粘结强度没有下降(见图12-5)^[13]。为证明MDI的极高粘结强度，将MDI与同等用量的市售酚醛树脂的一些对比试验结果示于表12-2。正如松木、山毛榉、橡木和西班牙栗木粘结数据所证明，异氰酸酯粘结层的质量取决于木料的品种(见表12-3)^[20]。

在搅拌时，除了加入异氰酸酯以外，还可以加入添加剂。根据BAM霉菌地下室试验，采用这种方法，通过同时加入防护性盐溶液，能够制造V100等级防霉菌腐蚀的粒子板^[7]。加入盐类阻燃剂，亦可使V100等级粒子板获得难燃性^[12, 13]。

以异氰酸酯粘结的粒子板的燃烧发烟密度介于脲醛树脂和酚醛树脂粘结粒子板之间。燃烧气体的吸入毒性低于普通粘结剂粘结的粒子板。联邦德国联邦公共卫生部(BGA)已批准，以异氰酸酯粘结的粒子板用于运输和贮存干食品^[20]。

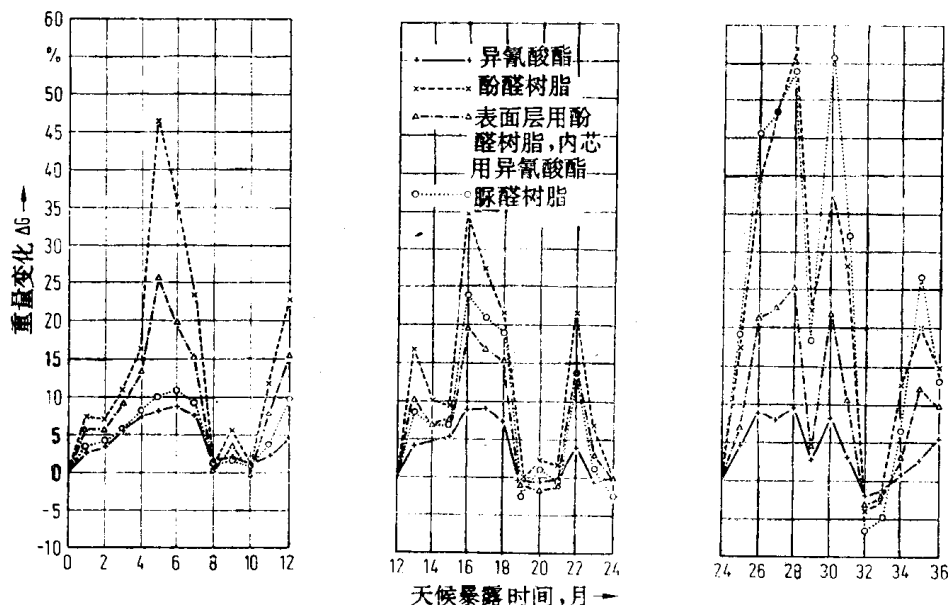


图 12-1 暴露于室外天候的试验粒子板月平均重量变化(Karlsruhe木材研究所)

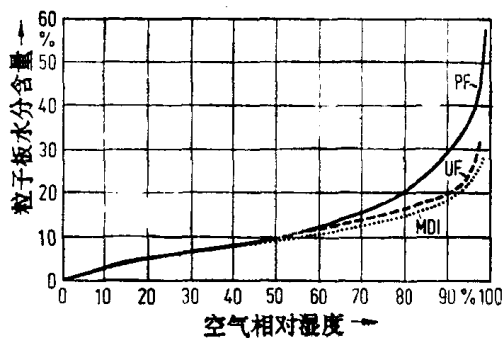


图 12-2 用异氰酸酯(MDI)、脲醛树脂(UF)和酚醛树脂(PF)粘结的厚度为20mm的粒子板的等温吸附线(20℃)

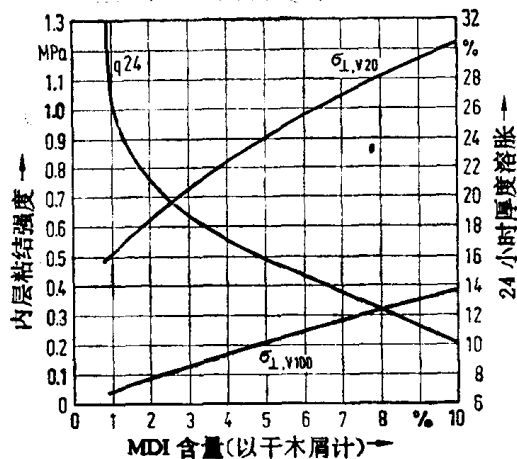


图 12-3 厚度为16mm的试验粒子板内层粘结强度和24小时厚度溶胀与粘结剂用量的关系

表 12-2 用不同粘结剂粘接的三层试验粒子板的性能(厚度16mm, 模压温度170℃, 模压时间0.35min/mm)

粘结剂的种类 粘结剂的含量(以干木屑计), %	MDI		酚醛树脂	
	8和6	12和8	8和6	12和8
石蜡含量(以干木屑计), %	1	1	1	1
粒子板密度, kg/m ³	650	650	650	650
粒子板水份含量, %	6.5	6.2	6.5	7.0
水浸2小时厚度溶胀率, %	3.0	2.4	14.3	12.3
水浸24小时厚度溶胀率, %	10.1	8.9	16.8	14.9
V20等级的内层粘结强度, MPa	1.08	1.21	0.73	0.83
V100等级的内层粘结强度, MPa	0.25	0.35	0.17	0.22
弯曲强度, MPa	27	31	23	24
弹性模量, MPa	3.020	3.430	3.000	3.00

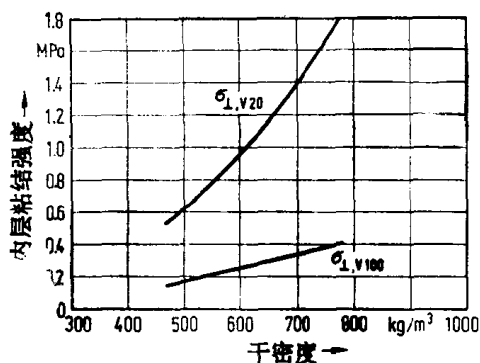


图 12-4 厚度16mm试验粒子板的内层粘结强度与密度的关系
(以干木屑计, MDI含量为6%)

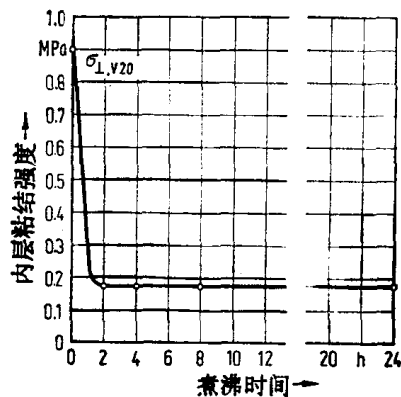


图 12-5 水煮沸时间对风干粒子板内层粘结强度的影响
(以干木屑计, MDI含量为7%)

表 12-3 以密度约700kg/m³的不同种类木材的木屑制得的单层、20mm厚、MDI粘
结的粒子板的物理性能(以干木屑计的粘结剂含量为6%，密接时间约50sec.,
模压温度190℃)

木材种类	加压时间 min	内层粘结强度, MPa		弯曲强度 MPa	厚度膨胀率, %	
		V20	V100		2h	24h
苏格兰松木	5	1.14	0.24	27.8	10.4	18.9
	7	1.19	0.24	28.7	9.9	17.9
山毛榉	5	0.94	0.16	24.2	3.8	15.2
	7	1.13	0.29	25.7	3.5	14.2
未成材的带皮橡木	5	0.83	0.13	28.7	2.4	11.8
	7	0.93	0.16	29.7	2.4	11.8
西班牙栗木	5	0.83	0.12	—	2.2	8.9
	7	0.97	0.17	—	1.9	8.5

12.1.1.3 应用

目前,作为V100或V100G等级的异氰酸酯粘的粒子板已在市场上得到确认,可用作预制房屋的外壁镶板,以及地板及屋面材料。美国制造的Elcoboard压合板占据着异常重要的地位。这种材料由薄木板表面层和异氰酸酯粘结粒子板内芯层组合而成,已作为胶合板的替代材料进入市场。

此外,异氰酸酯粘的粒子板还是用作室内镶板的V20等级未经涂覆的脲醛树脂粘的粒子板的代用材料。就此种用途而言,粒子板中不含甲醛具有重要意义。这一点也适合于汽车工业所用的模压件。上述材料还适于制做蔬菜、水果、饮料的包装箱和集装箱以及售货架。在制做装饰家具时,异氰酸酯粘的粒子板可用作框架材料。

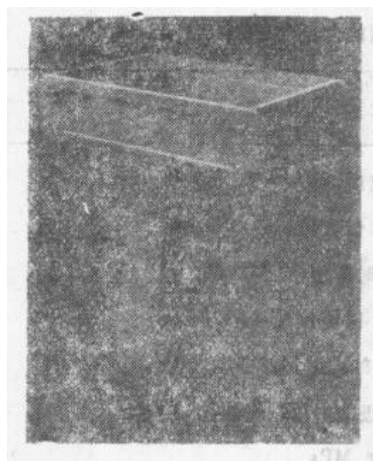


图 12-6 MDI粘的售货架

12.1.2 农业产品的粘结

大量的农业废料,如当年的禾秆、谷壳等难以或根本不可能用一直沿用的普通水溶性粘结剂进行粘结。但是,这些有价值的原料的利用目前看来是有意义的,并且在将来可能更加必要。异氰酸酯粘结工艺的开发,才使得用这些原料制造粒子板和模制件第一次成为可能。在加压和加热条件下,异氰酸酯能够渗透到这些天然产物中常常存在的蜡和硅酸酯疏水层中,因而可以制得甚至耐沸水的产品。

12.1.2.1 制造

用禾秆、谷壳、亚麻、亚麻布等为原料的粒子板或模制件,原则上可用与木材相同的方法制造。为确定原料的加工方法,必须考虑粘结剂的混合工艺、粘结剂和/或并用粘结剂的选择、纤维板的成型和模压以及原料的具体类型。因此,必须根据不同情况具体规定各个加工参

数。不过，这些参数一般均在12.1.1.1中所述的加工范围之内。在工业化生产装置中，脲醛树脂与MDI或E-MDI并用是一个十分有价值的低成本生产的想法。研究结果表明，尽管粘结剂价格昂贵，仍以禾秆为材料的室内用粒子板可以具有竞争力的总成本制造出来。

12.1.2.2 性能

在表12-4中概述了以不同原料制得的粒子板的一些性能，并将其与软木性能进行了对比。值得注意的是，采用大麦秆作原料，可以达到V100等级的质量标准^[21]。

表 12-4 以各种农业原料制得的MDI粘结的粒子板的性能(密度约630kg/m³)

原 料	二异氰酸酯 Desmodur PU1520A 含量, %	内层粘结强度 ^① MPa		弯曲强度 ^② MPa
		V20	V100	
DIN木材标准值	—	0.35	0.15	18
软 木	6	0.95	0.27	28
大 麦 秆	9	0.74	0.21	31
燕 麦 秆	9	0.60	0.22	34
羽扇豆属植物	9	1.10	0.24	24
甘 蔗 渣	6	0.90	0.34	28
亚 麻 秆	7	1.13	0.16	21
椰子纤维(即椰皮)	8	1.02	0.45	—
茅 草	8	0.60	—	15
剑麻(大麻)	9	0.35	0.05	15
竹	9	0.80	0.24	12
稻 壳	9	0.38	0.05	13
花 生 壳	9	0.62	0.02	7

①根据DIN 52365进行试验。其中，V20等级未经预处理，干燥的；V100等级经煮沸2小时，湿的(DIN 68763)。

②根据DIN 52362进行试验。

12.1.2.3 应用

部分或全部由农业产品构成的异氰酸酯粘结的粒子板，可以用作建筑板材和家具板材。在每种情况下，所需的板材性能范围可以通过改变制造方法加以调整。例如，以禾秆为原料的粒子板能够形成坚实的棱边，因此可以用作能够机械加工的中等密度纤维板(MDF)的代用材料。以这种原材料制造的模制品同样可以使用。

12.2 其它产品的粘结

12.2.1 橡 胶

回炼加工的废橡胶，特别是轮胎翻新时剥下的废胎面胶和粉碎冷冻旧轮胎所回收的废橡胶，均可用聚氨酯(PU)粘结剂将其变为复合材料。粘结剂是异氰酸酯封端的单组分湿气固化预聚体或反应型双组分体系。它们在固化时能形成弹性薄膜(见2.3)。预聚体用长链

线型或轻度支化的聚醚与MDI类异氰酸酯^[22]或甲苯二异氰酸酯和/或这两种异氰酸酯的混合物合成。一般地说,单组分聚预体的NCO含量约为10%,23℃下的粘度为1500~3000mPa·s。长链聚醚与甲苯二异氰酸酯(TDI)并用最好用作双组分体系^[23]。

12.2.1.1 制造

将橡胶粉粒与粘结剂置于适当的搅拌器中以连续或非连续的方法加以混合,然后进行成型、加压和固化。就某些应用而言,这个过程可以采用类似于筑路时铺覆沥青路面所使用的方法,直接在施工现场进行。单组分粘结剂由于在户外具有高效的加工特性,因此,在现场应用中获得了重视。在固定不动的装置中,可以制造饰面材料、型材和其它模制或成型制品。在这些应用中,也使用双组分粘结剂。

12.2.1.2 性能

最重要的性能是弹性、挠曲性、缓冲能力和孔隙率。通过改变橡胶颗粒的形状和尺寸、粘结剂的类型和用量及压缩量,能够使这些性能在宽广的范围内变化。

12.2.1.3 应用

这类复合材料主要用作地板铺覆材料,尤其是运动和娱乐场的地板覆面(见8.4.3)。此外,它们还可用作下水道防腐层、减振底座和隔音、绝热层。

12.2.2 硬质聚氨酯泡沫废料

在制造和加工硬质聚氨酯泡沫时,可以积累5~25%不同数量的切削和破碎的泡沫废料(见第6章)。出于经济学和生态学的原因,最好对这些废料加以利用。一种可能性是将废料粘结成具有各种不同性能的板材或模制件。用异氰酸酯作粘结剂,采用热压工艺,这一目的在技术上是完全可以实现的^[24]。虽然加工工艺和所用的粘结剂类型具有不同的性质,但是,硬质泡沫废料的应用与软质聚氨酯泡沫废料复合材料的制造是类似的。

12.2.2.1 制造

根据其种类,硬质聚氨酯(PU)泡沫废料无须进一步加工即可进行粘结,如泡沫锯屑和粉碎的废料等。但是,大块的泡沫废料必须先行粉碎。粉碎这种废料可以使用商品化生产的粉碎设备。MDI类异氰酸酯适于用作粘结剂。它们必须均匀地分散在粘结基材之中。粘结剂的分散用普通的连续或非连续操作的搅拌机进行,最好采用真空喷涂粘结剂的方法。粘结剂的用量可为废料重量的5~10%之间。然后,用混有粘结剂的泡沫废料制成疏松的板坯,再加压和加热将其制成高压板或模制件。模压温度应在140~220℃之间。模具压力根据疏松板坯的密度和所要求的成品密度选择,可在很大的范围内(约5~50×10⁵Pa之间)变化。模压时间,即模具在模压机上的停留时间,取决于模压温度和原料的导热性。模压温度为180℃时,每毫米厚度的板材需要大约0.5分的模压时间。为达到完美无缺的脱模,装料之前必须在模压机压板或模具表面上喷涂液体隔离剂。为了满足成品的表面质量或弯曲强度的特殊要求,可将纸类或其他饰面材料与泡沫废料一起模压。对制造粒子板所常用的加工工艺稍加改动,也可以用于制造这类泡沫废料粘结板。

12.2.2.2 性能

用硬质聚氨酯泡沫废料制得的板材的物理和机械性能可在很大范围内变化。这些性能取决于原料的类型和预处理、粘结剂的用量和板材的密度。值得注意的是,这种聚氨酯板材暴露在高湿度下尺寸变化很小,并且弯曲强度范围与同样密度的木质粒子板相同。这种板材的典型性能数据为:

密度	约600kg/m ³	弯曲强度 (表面无纸覆盖层)	15~20MPa
厚度膨胀率 (在水中, 20℃×24h)		弯曲强度 (表面有纸覆盖层)	20~24MPa
	1~4%	比导热率	0.06~0.08W/m·k

12.2.2.3 应用

由于用异氰酸酯粘结的硬质聚氨酯泡沫废料制品的不同性能, 因而适用于全新的用途。例如, 密度较低的制品可以用作隔音和绝热材料; 中等密度的制品可替代软木密封环^[25]; 而高密度制品可用作包装材料。

12.2.3 无机原料

在建筑工业和家具制造中, 由于政府的规定, 要求使用难燃性材料。此外, 这些材料还必须重量特别轻并抗湿气侵蚀。用异氰酸酯粘结重量轻、粒子尺寸小的无机原料, 可以满足上述要求。

12.2.3.1 制造

蛭石和铝硅酸镁特别适于用作无机原料。其中, 蛭石是采用类似于粒子板工艺的热压法制造密度范围为650~850kg/m³板材的主要原料。这种板材通常用涂料进行表面整理。采用粘结粒子板 (见12.1.1) 的MDI类异氰酸酯作粘结剂, 其用量为无机原料的5~10% (重)。模制件的性能, 尤其是弯曲强度, 可以用织物增强的方法加以改进。用铝硅酸镁为原料, 也可以采用同样的方法制得密度范围为400~600kg/m³的板材和模制件。如果采用特殊的固化工艺, 这些构件也可以在室温下制造。使用干燥的铝硅酸镁, 可以使混合物具有几个月的贮存稳定性^[26]。MDI粘结剂与磷酸^[27]或碱性硅酸盐 (水玻璃)^[28]并用, 可制得难燃性更高的成品。

12.2.3.2 性能

以异氰酸酯粘结的蛭石和铝硅酸镁为基的建筑材料的突出特点是具有难燃性, 并且是重量很轻、强度较高的无机材料。这类材料对湿气作用具有高度的稳定性, 同时可以象木料那样进行搬运和加工。

12.2.3.3 应用

蛭石板材用于建筑工业, 尤其是在高层建筑和公共建筑中, 用作隔墙、房间镶板、天花板和覆板。它们还可用于要求难燃性和易加工性的家具和建筑物内部装潢。

铝硅酸镁板材以其体轻而著称, 尤其是用于隔音。铝硅酸镁模制材料和用其制备的模制件主要用于绝缘 (例如管道绝热用的两半式夹壳和护堤孔洞的填充材料或密封剂)。

12.3 型砂的粘结

在金属铸造中, 大量使用生砂模型, 将熔融金属浇铸于其中, 一直保持到金属固化为止。如果铸件为空心式的, 则要将芯型置于砂型之中, 用以阻止熔融金属流入空心部分 (型腔)。为了制备具有足够强度的砂型, 必须加进粘结剂粘结芯型砂。用这种混合物制备的砂型和砂芯一般需要有一定的硬化时间才能用于浇铸。

所采用的粘结剂有两类: 一类是天然物质如膨润土、矿物油和植物油; 另一类是合成粘结剂如水玻璃、酚醛树脂、脲醛树脂、呋喃树脂和聚氨酯。出于经济和技术方面的原因 (例

如，烧结砂型放出的气体会影响铸件的质量），砂型中粘结剂的用量必须始终保持在最低水平上。在型砂混合物中，粘结剂的用量范围为1~5%一般就够用了。

异氰酸酯作粘结剂 以异氰酸酯为基的砂型粘结剂已获得相当重要的使用价值。在有催化剂的情况下，采用羟值范围为100~600的液体多元醇和当量为0.8~1.5的多异氰酸酯，可以制得在25℃下硬化时间为2~7分钟的型砂混合物^[29,30]。

最好使用MDI类异氰酸酯和胺类或金属类催化剂（见3.4.1）。另外，也可以向油改性的醇酸树脂中添加多异氰酸酯。添加多异氰酸酯可以加速所制备的砂型和芯型的干燥，并可提高它们的硬度^[31]。

制备芯型的一个重要方法是冷箱法即气雾法（Ashland法）。1968年，该方法在欧洲首次展示^[32,33]。在这种方法中，采用一种特殊的二苯醚类酚醛树脂和MDI类异氰酸酯作为型砂混合物的组分。将混合物用泵从贮槽输送到射芯机中，之后，在芯型模箱中将其压缩成所要求的形状。借助压缩空气透过芯型吹入雾化胺类催化剂，使得芯型在室温下于几秒之内即可硬化。这种方法的优点是：操作周期短；由于采用冷芯型模箱，因而工作场地条件较好；节约能源；型砂混合物具有良好的流动性；铸塑金属固化后，芯型具有很好的解体性；对粘结剂的要求低；芯型强度良好；对于小批量生产，可以使用以木材和塑料制得的芯型模箱。

冷箱法已在许多不同领域中得到广泛应用，尤其是汽车工业等大规模的芯型生产中。

12.4 玻璃纤维用的浆料

纺织用玻璃纤维^[35]是制造增强塑料^[34]的主要增强材料。在制造玻璃纤维的多种多样的方法中，连续长丝法是技术价值最大的方法。用这种方法将熔融的E型玻璃（低碱电绝缘玻璃）抽成玻璃长丝。在长丝合股成线之前，必须涂覆水溶性浆料。浆料主要用作加工助剂，但是，它对玻璃纤维以及由其制得的增强塑料的性能却起着极其重要的作用。

玻璃纤维浆料含有成膜剂、偶联剂、润滑剂和添加剂如抗静电剂、润湿剂或增塑剂，它们都是乳化或溶解在水中的^[36]。普通的成膜剂是聚醋酸乙烯酯（PVAc）、聚酯（UP）或环氧树脂（EP）的水悬浮液、乳液或分散体。最近，以聚氨酯为基的浆料由于具有特别好的性能，获得了越来越大的使用价值^[37~41]。

12.4.1 制 造

聚氨酯分散体可以采用多种方法制造。其中，最重要的方法是乳化剂-剪切力法和离子键聚氨酯的自分散法（见2.4.1）。工业化生产厂生产技术中的实质部分在于玻璃纤维浆料的准确组成。

12.4.2 性 能

使用聚氨酯分散体作为玻璃纤维浆料的成膜剂的原因在于其良好的产品性能和工艺性能、玻璃纤维所能获得的性能和塑料的机械性能。

12.4.2.1 工艺性能

未添加乳化剂的聚氨酯分散体，尤其是离子键聚氨酯分散体的平均粒子尺寸可在10~10000nm范围内变化。为了获得尽可能高固体含量的分散体，这出于经济上的考虑是需要的，可将粒子的平均直径调整在100~400nm之间，这样就可以把聚氨酯分散体仍然象液体一样对待。这是分散体具有良好的适用期稳定性的先决条件，因为球形聚氨酯粒子由于布朗运动而不会沉淀。

离子键聚氨酯分散体的显著特点是具有非凡的成膜能力。其成膜能力几乎与有机溶液相同。在上浆过程中，每根纤维上均形成一层紧密的聚氨酯薄膜，纤维直径通常达14 μ m。上浆时，成膜材料必须满足的另一项要求是具有足够的抗剪切力性能。由于玻璃纤维的抽丝速度高（约4000m/min），它们在沿着所谓涂浆机行进时，对浆料施加很大的剪切力。这种剪切力不会因生产出现不正常现象而使分散体凝聚。离子键聚氨酯分散体不含乳化剂，所以它们具有很好的抗剪切性能。

通常，电解质可以使离子键聚氨酯分散体凝聚。浆料配方中可以含有起凝聚剂作用的盐类化合物。因此，这种聚氨酯分散体的离子中心的含量极低，从而不那么易于凝聚，最好使用这种分散体。阴离子聚氨酯分散体对电解质的稳定性高于阳离子分散体。通过采用特殊的措施，可以使离子键聚氨酯分散体具有抗电解质的性能。

12.4.2.2 玻璃纤维的性能

抗电解质和抗剪切力性能以及细小粒子尺寸是作为浆料配方一个组分的成膜材料适用性的重要的先决条件。在这个新领域中采用聚氨酯分散体的实际原因也在于玻璃纤维以及用其制成的复合材料的性能。聚氨酯组成物的多样性——聚酯、聚醚、二醇、二胺和异氰酸酯，以及离子基团的性质和含量，在化学上可使聚氨酯分散体适应于所要增强的塑料，并可根据玻璃纤维相应的加工外形（例如，切断的股线或粗纱）调节物理性能的高低。一般地讲，就离子键聚氨酯分散体的非凡成膜能力而言，玻璃纤维的重要性能如滑动性能、纤维耐磨性能和股线整体性被看作是优异的性能。至于一些特殊的性能如粗纱刚性、切割和/或浸渍性能，可以通过有目的地改变化学参数加以调整。还可以将离子键聚氨酯分散体与其他聚合物胶乳混用，这样就可以改变其性能范围。

12.4.2.3 增强塑料的性能

增强塑料的机械性能，尤其是弹性模量和拉伸强度，主要取决于浆料树脂基体与玻璃纤维表面的粘着强度。一般来说，为了发挥纤维的增强效果而不仅仅是起着填料的作用，有必要使聚合物材料与纤维表面形成良好的粘着。浆料配方对复合材料的机械性能具有决定性的影响。

由于离子中心位于聚合物链中，因此离子键聚氨酯分散体一般对玻璃纤维具有良好的粘着性能。由于玻璃纤维表面具有阴离子特性，因而采用阳离子分散体可以获得特别好的粘着性能。在成膜剂的粘着性能不足例如由于所需的离子基团含量低而造成的情况下，则可额外添加偶联剂，其中多数采用带有有机官能团的硅烷。

聚氨酯分散体对玻璃纤维增强的大多数热塑性材料是非常有用的。除了显著提高其强度和刚性之外，还能获得优异的冲击强度。如果采用以脂肪族异氰酸酯为基的聚氨酯分散体，则可配制耐光的浆料。用这种方式上浆的玻璃纤维对于要求色泽稳定性的塑料是很重要的。

参 考 文 献

1. *Deppe, H.-J.*: Spanplatten – Heute und Morgen (1979) 18.
2. Bayer AG/Deutsche Novopan GmbH: IfBt – Official approval notice Z-9.1-1849 (1973/1976).
3. BASF: IfBt – Official approval notice Z-9.1-27 (1977).
4. BASF: IfBt – Official approval notice Z-9.1.58 (1978).
5. Bayer AG: IfBt – Official approval notice Z-9.1-64 (1979).
6. ICI: IfBt – Official approval notice Z-17.1 53 (1979).
7. Bayer AG/Desowag-Bayer: BAM-Schwaminkeller-test-certificate 5.1 1962 (1973).
8. IfBt Guide lines for the utilization of particleboard regarding the avoidance of concentrations of formaldehyde in the atmosphere. Beuth-Verlag, 1980.
- 8a. *Johns, W. E.*: Proceedings 14th Internat. Particleboard Symposium, 1980.
9. Bayer AG: Product brochure Desmodur PU 1520A.
10. BASF: Product brochure Kauranat CE-5043.
11. ICI: Product brochure, Suprasec DRW.
12. *Deppe, H. J., K. Ernst*: Holz Roh-Werkst. 29 (1971) 45.
13. *Sachs, H. J.*: Holz-Zentralblatt (1977), No. 20, No. 25.
14. *Roffael, E., W. Rauch*: Holz Roh-Werkst. 31 (1973) 402.
- 14a. German Patent 2 325 926 (1973) Bayer AG.
15. *Ball, G. W., R. P. Redmann*: Spanplatten – Heute und Morgen (1979) 121.
16. German Patent 2 921 726 (1979) Bayer AG.
- 16a. German Patent 2 703 271 BASF (1977).
17. *Deppe, H.-J.*: Holz Roh-Werkst. 35 (1977) 295.
18. German Patent 2 724 439 (1978) Deutsche Novopan.
19. *Roffael, E., A. Schneider*: Holz Roh-Werkst. 36 (1978) 393.
20. *Roffael, E., A. Schneider*: Holz Roh-Werkst. 37 (1979) 259.
21. *Loew, G., H. J. Sachs*: Proceedings of 11th WSU Symposium, Pullmann 1977.
22. German Patent 2 447 625 (1974) Bayer AG.
23. German Patent 1 720 059 (1967) Berleburger Schaumstoffwerk GmbH.
24. German Patent 1 704 638 (1967) Bayer AG.
25. German Patent 7 504 257 (1975) Bayer AG.
26. German Patent 2 713 984 (1977) Bayer AG.
27. German Patent 2 714 006 (1977) Bayer AG.
28. German Patent 2 740 504 (1977) Bayer AG.
29. German Patent 1 920 759 (1968) Ashland Oil Inc.
30. *Kögler, H., K. Scholich*: Gießerei 65 (1978) 101.
31. German Patent 1 241 044 Archer Daniels.
32. U.S. Patent 3 409 579 Ashland Oil and Refining Company.
33. *Kögler, H.*: Gießerei 64 (1977) 95.
34. *Laue, E. W.*: Glasfaserverstärkte Polyester und Duromere. 2nd Ed. Speyer, Zechner & Hüthig Verlag GmbH, 1967.
35. *Schmidt, K. A. F.*: Textilglas für die Kunststoffverstärkung. 2nd Ed. Speyer, Zechner & Hüthig Verlag GmbH, 1972.
36. *Klunder, J.*: Technisches Handbuch über Glasfasern. Hoogezand, Holland, Silenka bv, 1970.
37. U.S. Patent 4 289 672 (1974) Bayer AG.
38. *Dieterich, D.*: Angew. Makromol. Chem. 98 (1981) 133.
39. German Patent 2 300 368 (1972) Johns-Manville.
40. German Patent 2 750 168 (1976) Owens-Corning Fiberglas.
41. German Patent 1 922 441 (1968) PPG Industries.

第13章 聚氨酯弹性纤维

13.0 引言

Elastane纤维是至少包含85% (重) 的聚氨酯链段的合成纤维^[1]。在美国, 这种纤维的通用名称叫“Spandex”。

由氨基甲酸酯链段合成纤维具有弹性和高延伸性, 并且象橡胶纤维(Elasdiene)一样, 把它们归类为弹性纤维。但是, 橡胶纤维只能生产成单丝, 所以只能用于非纺织物上。

聚氨酯的合成可能有许多不同的方法, 可以解决纺织纤维领域内的许多问题。聚氨酯的弹性性质来源于其链段结构, 即来源于拉伸(有序)和未拉伸(无序)状态之间的熵差。这也取决于反应物、聚合方法、纺丝方法和其后处理方法的选择。现代聚氨酯弹性纤维在许多弹性纺织物的应用中比Elastodienes具有更好的特性, 尤其是在染色性和耐化学物理环境性能方面。因此, 在弹性纺织品的生产中Elastanes已取代了Elastodienes, 并建立了一个全新的工业。

Elastanes, 世界生产能力接近20000吨/1981^[2], 只以长纱丝形式生产。其特性以所使用的化学成分、聚合条件和纺丝方法而不同。

13.1 嵌段聚氨酯的合成

第一种具有工业意义的纤维形式的聚氨酯是性能与聚酰亚胺相似的硬的、无弹性的热塑性塑料。这种聚氨酯是用1,4-丁二醇和1,6-六亚甲基二异氰酸酯以溶解或熔融聚合方法生产的^[3]。当用长链二羟基化合物取代二醇和用芳族二异氰酸酯取代1,6-六亚甲基二异氰酸酯时, 即可制得Elastanes。获得Elastanes性能所需的高熔点氨基甲酸酯和脲链段是通过加入短链二羟基化合物或二氨基化合物(扩链剂)(见3.4)而获得的。长链二醇决定着高伸长率(软链段), 而氨基甲酸酯和脲基团则提供稳定性(硬链段, 见第二章)。

在工艺上, 制备聚氨酯可按两步进行: 用过量的二异氰酸酯与长链二醇反应制得—NCO封端的预聚体, 然后与二醇或二胺相反应(链增长)而转变成嵌段聚氨酯^[2~8]。

13.1.1 反应物

长链二醇

分子量为800~3000, 熔点低于50℃的烷基聚醚或聚酯是适合的。聚醚二醇使聚氨酯具有极好的耐水解和耐苛性碱性能, 以及良好的低温性能; 但是, 它们必须添加稳定剂, 以消除对氧和光的敏感性。而最有技术意义的是用四氢呋喃制备的聚四氢呋喃^[9,11]。

聚丙二醇目前只在实验产品中用作软链段, 因为它们生产的Elastane性能较差^[4]。

相反, 聚酯二醇可以合成出性能优越的Elastanes。而聚己内酯在Elastanes的合成中没有太大意义, 而价值最大的聚酯是己二酸和混合二醇(如乙二醇/1,4-丁二醇, 乙二醇/1,2-丙二醇和1,6-己二醇/2,2-二甲基丙二醇-1,3)的共聚酯。较高分子量的二醇或较多的烷基侧

链可使聚酯型聚氨酯具有较好的水解稳定性和较低的拉伸结晶趋向^[12]。

在专用的芳族二异氰酸中，主要使用二异氰酸酯4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，有时是TDI。后者产生有序性较小，从而热稳定性较差的硬链段。偶尔加少量烷基二异氰酸酯如1,6-六亚甲基二异氰酸酯，以达改进热稳定性之目的。

二氨基化合物当用作扩链剂时，能合成出非常有用的Elastanes^[13~15]。具有特别有意义的有烷基、环烷基和芳基-烷基二伯胺和水合肼，酰肼碳酸酯或酰基二羧酸^[19]，和二氨基脲的羧酸酰肼等^[20]。其中，只有二胺，尤其是乙二胺和1,2-丙二胺是当今被认为具有技术意义胺类。为了改进硬链段，可加入规定量的其它二胺类如1,3-环己二胺或N-甲基-二(3-氨基丙基)-胺^[21]。芳胺会减低Elastanes的耐光性。所以它们适合用作扩链剂。水也是不适用的，因为水能使一些预聚体内—NCO基团水解成胺，再继而生成不理想的二芳基脲基团。

低分子量的二醇，例如1,4-丁二醇生成不耐温的Elastanes，因此只在特殊情况下例如聚氨酯与聚酰胺一起制成双组分的弹性纤维时才用作扩链剂^[22]。为改进Elastanes的不褪色性，可通过使用叔氨基二醇例如N-甲基-二(2-羟丙基)-胺或N,N'-二(2-羟乙基)-哌嗪而引进酸接受体基团^[23]。

13.1.2 反 应

原则上，交联的和线性的聚氨酯能用来制造弹性纤维；然而，要制得具有重现性交联数量的Elastanes是困难的。线性Elastanes更容易制造和以溶液状态使用，这就是为什么大多数商品化的Elastanes都是用这种方式生产的。

13.1.2.1 异氰酸酯基预聚体的制备

高分子量的二醇在熔融态惰性溶剂（甲苯、氯苯）或高极性的纺丝溶剂（二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺）中在50~100℃下以分批的或连续的方法与过量的二异氰酸酯相反应。所选用的NCO/OH的比例（1.5~2.0）和二醇的分子量决定着预聚体的分子量，从而在很大程度上影响着Elastanes的弹性性能^[6,24,25]。在这一反应期间，由于2摩尔二醇与1摩尔MDI相反应而出现一定程度的链增长；这也同时增加预聚体中的剩余单体的数量^[8]。随着异氰酸酯含量的增加，链增长的程度会减小，而单体MDI含量则增加。制得的预聚体是含有2~4%（重）—NCO的粘性液体。通常它们是立即使用，而不作中间贮存。

13.1.2.2 Elastanes 溶液的制备

与二醇作扩链剂的聚氨酯相反，用胺作扩链剂的聚氨酯不分解不熔。因此它们是直接以溶液的形式通过等摩尔量的预聚体和二胺相反应而制得的。胺的活性决定着反应所需的时间。酰肼和肼反应缓慢，而高活性的烷基胺则需要充分地冷却和搅拌来控制反应。这种反应也可通过预先生成盐，（如用CO₂）而减慢^[26]。Elastanes溶液一般固体含量为18~30%（重），在20~25℃下粘度为50~150Pa·s，并且无杂质。

13.1.2.3 改性反应

为了调节聚氨酯的分子量，是时加入单胺作链终止剂。加入混合二胺，能改进Elastanes的可溶性和减少胶凝倾向，不过加混合二胺没有多大实用价值。含叔胺基团的扩链剂可改进Elastanes的染色性和耐光性。

13.1.3 交联的 Elastanes

当用较高官能度的反应物，例如三醇（如甘油或丙三醇）制备的带有一NCO末端基的预

聚体时，能制得共价交联的聚氨酯。然后，将制得的枝化预聚体同时扩链和纺成纤维（见13.2.3）^[15,27]。有一些商品化产品就是用这一方法制造的。含有不饱和键（例如氧化烯丙基团）的聚氨酯可与硫磺，促进剂和其它添加剂配合，经挤出或薄膜纵切将其转变成纤维，并按橡胶工艺进行硫化^[28,29]。这样的Elastanes纤维现已不再生产了。

在理论上，带有游离—NCO基团的Elastanes可以通过纤维的热处理或化学处理生成缩二脲或水合硅酸铝而交联^[30]。实际上这种方法尚未获得成功。

13.1.4 添加剂

稳定剂和改性剂

叔胺基团，无论是前面所述的固有式的还是添加剂式的，都可以用来改进Elastanes的染色性及耐气和气体的褪色性能。这样的成分有带碱性基团的聚合物或聚氨酯例如，聚N,N'-二烷基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯^[31,32]。合适的抗氧化剂有单体或聚合物形式的受阻酚。为防止光和紫外线的侵害，可使用羟基二苯甲酮或羟基苯并三唑类稳定剂。抗静电剂和隔离剂以及润滑剂可改进Elastanes的纺丝性和其它加工性能。

本来为透明的Elastanes一般可以加有色颜料（不透明）的形式加以使用；加入3~6%（重）的TiO₂能使它们的亮度接近其它的合成纤维。还可加小量的染料，以调节色调。

13.2 纺丝工艺

Elastanes可按照通用的合成纤维加工方法进行纺丝和加工。它们仅以连续长丝纱的形式进行生产，因此这种形式比纺丝线更能保证弹性特性。

13.2.1 干纺法

将Elastanes溶液通过多孔喷丝头挤入加热室。借助热气使溶剂蒸发而形成的各根长丝在

以200~800m/min的速度下拉同时抽丝，从而得到线性定向的材料。这种细度为0.4~2tex（见13.4.1）的长丝通过“假捻”粘合成连续长丝纱^[33,34]。干纺纤维具有纵向隆起的但却光滑的表面。典型的截面介于圆形和椭圆形之间^[35]。80%以上的Elastanes是采用此方法生产的。

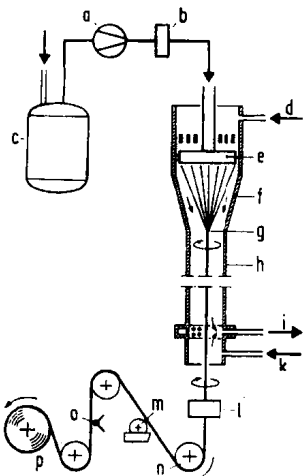


图 13-1 Elastanes的干纺法

a—计量泵；b—过滤器；c—纺丝溶液；d—加热气体；e—纺丝头；f—加热纺丝室；g—开始加捻；h—室的长度约4—8米；i—热气排气装置；k—新鲜气体；l—假捻装置；m—精整装置；n—拉伸滑车；o—更换器；p—缠卷装置



图 13-2 干纺Elastanes立体扫描照片
(Dorlastan® V-400,160tex)

13.2.2 湿 纺 法

在这种方法中，纤维是通过聚氨酯溶液在非溶剂，一般为水中凝固而获得。通过清洗后，圆形长丝粘合在一起而成Elastane纱，并以3~50m/min的速度缠卷。湿纺比干纺所需的设备投资低，特别适用于生产粗纤维。缺点是生产速度慢，需增附加设备和解决水浴的操作所特有的问题。湿纺的Elastane截面不规则并且表面粗糙。

13.2.3 反 应 纺 丝 法

用这个方法胺的链增长和纤维的形成同时在纺丝浴中完成^[36,37]。由于带支链的预聚体与二胺类甚至三胺类相反应，形成了交联的不溶的Elastanes，而不是绒性聚合物。在胺纺丝浴内预聚体反应立即生成表皮粗糙的脲/氨基甲酸酯，便于缠卷。纤维的交联是在加压的热水中或在有机胺溶液中完成的。反应纺丝的Elastanes类似于湿纺纱：不规则的圆形截面和纵长外观。其技术方面的重要性远不及干纺Elastane。

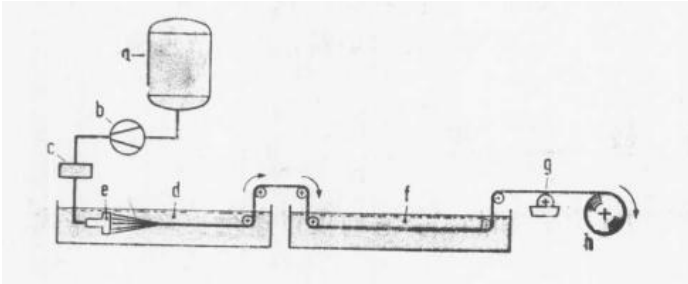


图 13-3 Elastane湿纺丝或反应纺丝



图 13-4 活性弹性纤维立体扫描照片

13.2.4 其 它 方 法

熔纺是不适用于高熔点的Elastanes。但是，热塑性聚氨酯，能与聚酰胺一起熔纺成双组分纤维^[2]。薄膜纵切法证明也不适用于Elastane纤维^[5,20]。

13.2.5 后 处 理

热后处理能使Elastane长丝产生取向，从而使其具有最佳性能^[38,39]。预拉伸的Elastane在低于150℃下短时间加热处理能提高模量，降低延伸性。提高温度或延长处理时间能将形态转变成各向异性态，从而使应力/应变曲线变得平坦^[21]。

13.2.6 复 合

长丝表面可用润滑剂处理，以保证在加工过程顺利进行。以前曾使用水或滑石粉，但今天则采用石蜡或硅油。以脂肪酸，例如硬脂酸镁为基的润滑剂，也已作了叙述^[40]。也可使用添加剂，以使其具有抗静电性能。

13.3 嵌段聚脲-氨基甲酸酯弹性体的物理交联

线性Elastanes的弹性性能来自它们的硬链段和软链段的二相形态。

13.3.1 硬链段的影响

硬链段应具有立体高度有序的结构，以提高分子的堆砌能力和在脲 $>NH$ 和 $>C=O$ 基团之间形成最大的氢键程度^[41~48]。在技术上，这些要求可通过使用对称的MDI和(环)烷基二胺来达到。带偶数碳原子的烷基二胺能产生易于结晶的高熔点硬链段。Elastane的耐热性能，例如热变形温度(HDT)取决于硬链段。图13-5示出Elastane的HDT与硬链段成分的关系：硬段愈规整，在Elastane中硬段的比例愈大，HDT就愈高^[15]。应力-应变曲线的陡度和永久变形都随硬链段含量的增加而增大。Elastane性能也依赖于分子量分布^[49~51]以及硬链段的取向^[52~54]。

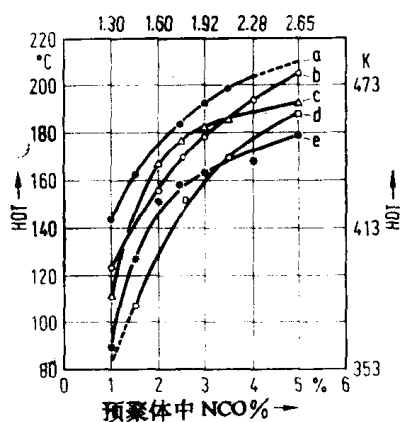


图 13-5 HDT与硬链段类型和含量的关系^[20]

13.3.2 软链段的影响

软链段的熔点和玻璃化温度应尽可能地低。以聚丁二醇 ($T_g 213K < T_g < 243K$) 为基的软链段优于以聚烷基己二酸 ($T_g 233K < T_g < 248K$) 为基的软链段^[55]。低于 $0^\circ C$ 时，由于软链段冻结，所有的Elastane的模量和永久变形都增加。但是在 $20\sim 50^\circ C$ 下，它们仍保持完全的柔软性，并使材料具有几乎理想的弹性。拉伸软链段中所产生的取向现象会影响

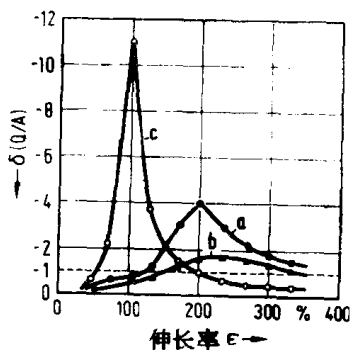


图 13-6 拉伸结晶与软链段化学性质的关系

Q—结晶热， $\theta/A-1$ 为理想橡胶弹性性能^[42]

a—聚(四氢呋喃)(中等结晶性), b—己二醇-共聚酯(仅有少量结晶), c—己二醇聚酯(容易结晶)

Elastane的滞后性能；在一些聚酯型Elastane中，拉伸诱导的结晶会产生高的拉伸永久变形值。使用其它的二醇可使这种不可逆现象减小到最低程度；例如，在聚醚型Elastane中拉伸诱导的结晶是可逆的^[53]。量热实验明确地证实了软链段结构对拉伸结晶的作用。由于硬链段含量较低和脲基团集结倾向的增大，有利于用胺扩链的Elastanes的硬链段/软链段的分离。一般说来，聚酯软链段比聚醚软链段与硬链段更为相容。最后，软链段的分子量和分子量分布也会影响着Elastane的性能；在给定的伸长度下(高伸长型)，提高分子量可得到更低的模量。

13.4 Elastane纱线的性能与试验

Elastane长丝纱，由于其机械、热学和化学性能，特别适用于纺织物。

13.4.1 机械性能

Elastane纱的细度Tt用常用“tex”单位表示^[56, 57]。细度范围(表13-1)介于最精细的织物与粗大的工业扁平状物品。

表 13-1 Elastane 长丝纱的机械性能

性 能	数 值
细 度	约2tex ~ 5000tex
最大伸长率	
标准型	约420% ~ 570%
高伸长型	约600% ~ 800%
拉伸强度	
按初始细度计算	约4.5cN/tex ~ 12cN/tex
按最终伸长率下的细度计算	约30cN/tex ~ 70cN/tex
拉伸滞后, 300%	
模数(150%) ①	约0.4 ② cN/tex ~ 1.0 ③ cN/tex
模数(300%) ①	约1.0 ② cN/tex ~ 2.5 ③ cN/tex
拉伸永久变形	约10% ~ 30%

①按初始细度计算。

②高伸长型。

③标准型。

在恒速下拉伸时, Elastane的应力-应变曲线, 开始时呈线性, 但是随着伸长率增高, 应力会超比例地增加, 直到纱线在扯断强度 F_H 和扯断伸长率 ϵ_H 下扯断。用各种不同方法测定上述物性所用的装置已作了说明, 尤其是关于夹具滑动^[56]。对于使用者来说, Elastane 纱线的最有意义的特性来源于其高拉伸性和高弹性的结合。当拉伸不超过其扯断伸长率时, 一旦撤消拉力, 相当大的复原力就会使Elastane织物恢复到其原来的尺寸, 图 13-7 示出了典型的, 中等细度的Elastane在其第一和第五拉伸-释放周期内的应力-应变滞后曲线。

13.4.2 热 性 能

温度效应既决定着Elastanes的加工条件, 也决定着其应用。低于 T_g , 软链段就冻结, 高弹性的拉伸性就消失。

图13-8示出二种商品化Elastane纤维的定性TMA曲线; 在表13-2中比较了几种有意义的

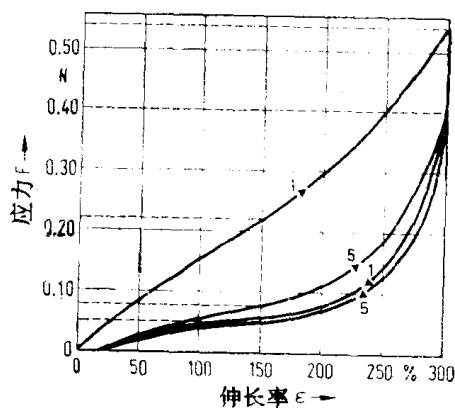


图 13-7 一种Elastane纤维的拉伸滞后曲线(Lycra® 136, 31tex)

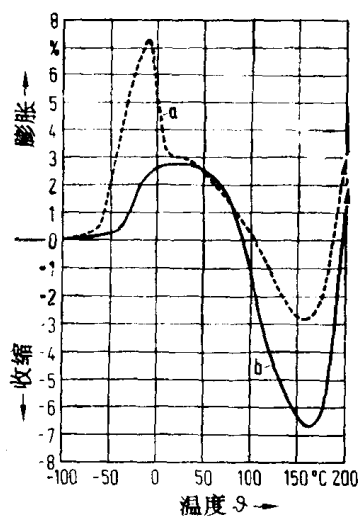


图 13-8 二种Elastanes的热机械分析曲线 (TMA)

Elastane长丝纱, 张力0.1mN/tex, 升温速度10K/min
 a—聚醚型Elastane(Lycra® T136, 31tex);
 b—聚酯型Elastane(Dorlastan® V-400, 32tex)

表 13-2 Elastanes TMA的特性温度

	聚醚型 Elastane ^②	聚酯型 Elastane ^③
热膨胀开始 ^①	-62℃	- 36℃
热收缩开始	- 9℃	+ 42℃
最大收缩	+157℃	+162℃
软化点	+160℃	+166℃

①软链段玻璃化温度。

②Lyera® T136,31 tex.

③Dorlastan® V400,32 tex.

温度。所有商品化Elastanes的冻点均远低于纺织品应用的环境温度，即使用温度。从实用观点来看，在允许使用织物后处理通常所用的160~170℃的温度方面，其软化温度范围是很重要的。

在较高温度和很大的张力下的性能对使用者来说起着特殊的作用。类似聚酰胺和聚酯纤维，Elastanes可以通过加热和冷却而“固定”到它们的最终的状态。“固定温度”越高，织物的耐热性越好。高于“固定温度”的处理会使材料恢复到它们的最初形状^[58]。

13.4.3 化学特性

Elastane溶解于高极性溶剂。DMF和DMA由于有良好的溶剂作用，特别适用于Elastane的生产（见13.2）。

由于化学作用而产生的降解会使扯断强度明显地降低。表13-3概述了二种商品化

表 13-3 Elastanes 16 tex的耐化学性能

序号	暴露环境	浓度 (%)	温度 (°C)	时间 (h)	扯断强度的降低		注
					聚醚型 Elastane (%)	聚酯型 Elastane (%)	
1	HCl	10	20	24	5~20	40~90	
2	H ₂ SO ₄	10	20	24	5~20	40~90	
3	CH ₃ COOH	10	20	24	无	0~5	
4	氯水溶液	20mg/l	20	24	40~90	5~20	稍泛黄
5	NaOH, 清洗	25	20	5min	0~5	0~5	
6	用过氯乙烯索格利特萃取				40~90 ^②	5~20	
7	用汽油清洗				(依据类型) 5~20	0~5	
8a	Xeno- 试验 ^①			50	5~20	5~20	稍泛黄
8b	Xeno- 试验 ^①			100	40~90	5~20	
9	Xeno- 试验 ^① 按第6项处理后			50	90~100	40~90	泛黄
10	Xeno- 试验 ^① 按第7项处理后			50	40~90	20~40	泛黄

①Hanau 450型。

②向 Elastane 溶液中加入ZnO，能起到显著的防止作用。

Elastanes在各种化学品中所经历的劣化。聚酯型Elastanes特别易于水解降解,而聚醚型Elastanes则易于遭受氧化降解。

普通化学品(溶剂)清洗不会引起破坏。但当稳定剂被萃取出后,对光氧化作用的敏感性会增大。还有,不饱和的脂肪酸和在皮肤油中有少量的低凝固点高级润滑剂也有类似的作用^[50]。

燃烧气体中的氧化氮,依据于其浓度持续时间,会使颜色变成黄色和棕黄色,这在多半为白色的内衣方面是令人不愉快的。

13.4.4 着色性

与Elastadiene不同,Elastane长丝是可染色的。在选用染料时,要考虑它的亲合性和它的湿态牢固性。通常使用分散染料和酸性络合金属染料或反应性染料。

由于Elastane纱在整个织物组成中仅占一定的百分比,因此在实际使用时必须始终考虑到满足所用的其它纤维要求的必要性。(见13.5.3)

13.5 制造和加工

Elastane纱由于在高拉伸后具有良好的弹性复原性,主要用来加到织物中,以改进其技术性能。

为能起到这一作用,必须将它们在恒定的张力下以拉伸状态加到织物中去。当来自机器中的张力松弛时,纱线就会收缩。在染色和染整之前或期间,织物才“固定”到它最后的宽度、每平方米重量等的规范上。Elastane线与其它纤维一起纺织成织物可以以裸露的形式或以复合线的形式例如加捻。包覆或芯纺的形式进行。

13.5.1 纱线的类型

裸露的Elastane纤维有着橡胶状表面和不良的摩擦特性。用其它类型的纤维包覆,就可

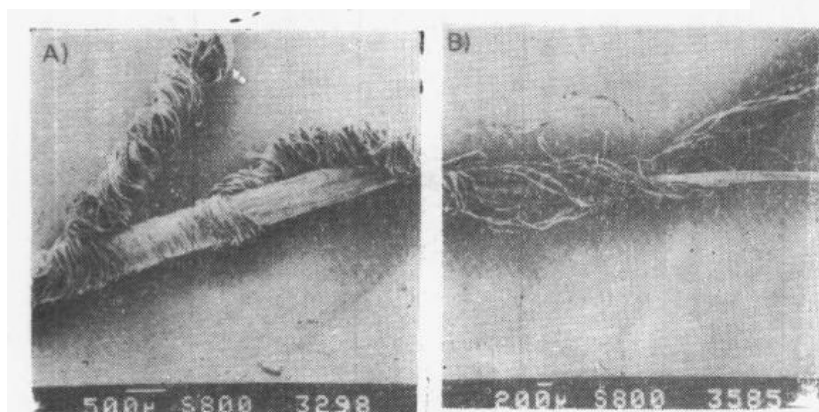


图 13-9 Elastane复合纱线

A—横向包覆,B—芯纺

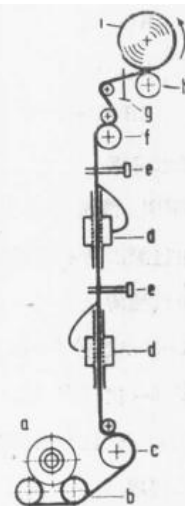


图 13-10 横向包覆Elastane的机器

a—放线线轴; b—摩擦滚筒;
c—放线导辊; d—空心锭子;
e—气球检查装置; f—放线滚筒; g—交换器;
h—摩擦滚筒; i—卷取线轴

使手感、外观、加工性能和耐磨性能都得到改进。此外，精确地达到成品中所需的弹性伸长率也是可能的。

在所有弹性纱线复合形式中，包覆形式为最重要。这种包覆形式的纱是用一种或二种其它类型的纤维环绕着拉伸的Elastane芯线缠绕而成(图13-9)。

芯纺Elastane是用特殊设备生产的。在这种设备中，将非弹性纤维捻到拉伸的Elastane芯纱上。芯纺纱线可使织物手感最柔软。具有弹性的捻合线是通过非弹性线与包覆的Elastane纱线或拉伸的普通Elastane纱线同时加捻而获得的(图13-10)。

绕在卷轴上的Elastane复合纱线可用80℃蒸汽进行处理，这样，它们就暂时失去其弹性复原性并可象普通纱线一样纺织成织物。当染色期间暴露于较高的温度时，这些回弹力又可恢复，因而所需的弹性也会恢复(见13.4.2)。

13.5.2 弹性织物的生产和应用

表13-4比较了含有Elastane的织物的更为重要的应用。根据拉伸、复原、一般特性和所需的手感，可以选用针织法或纺织法。针织物拉伸性较好，纺织物则形状保持较好。在大多数针织物中，Elastane纤维位于织物的内侧，因此外侧的非弹性纤维决定着织物表面的特性。在这样的情况下裸露的Elastane纱线就能满足要求。在弹性纱线在表面上能够看见，并决定着织物特性的织物中，可以使用复合线。

表 13-4 含有 Elastane 的织物的应用和生产

应用	生产方法	工艺	纱线	Elastane 细度
女衬衣(不包括衬底)	环编法	高架法	裸纱线, 芯纺纱线, 裸纱线	2.2~8tex
妇女胸衣	经编法	滚压法	裸纱线	4.5~80tex
游泳衣	拉舒经编法	滚压法	裸纱线	2.2~8tex
	针织法	滚压法	裸纱线	4.5~16tex
		高架法	裸纱线, 包覆纱线	13.5~40tex
长袜和腰带	环编法	高架法	裸纱线, 包覆纱线	2.2~48tex
增强软管短袜	环编法	高架法	芯纺纱线	31~500tex
狭带裤子	织带法	滚压法	裸纱线包覆	4.5~16tex
风雪大衣	机织法	高架法	捻线, 芯纺纱线	

13.5.2.1 针织物

弹性圆筒形针织物具有最大的延伸性，因为它的结构可以最好的响应形状的变化。

生产袜子用的环编机，最多使用两根线。裸露的Elastane通常用于腰带。包覆式纱线由于易于使用，寿命较长，最好用于增强软管。较细的纱线用于较精美的增强软管，而较粗的纱线则用于医疗器械上。

生产女衬衣用的环编机多达96根线。为了制得均匀的织物，必须小心地进行张力调节和操作。

肯定地说，绝大部分Elastane纱线使用于普通经编机或拉舍尔经编机以平纹形式生产销售量很大的妇女胸衣和游泳衣用的织物。在这个方法中，是将多达1500根线在恒定张力下缠卷在经线卷轴上。然后将一个或多个这样的卷轴，与一个或多个非弹性线(聚酰胺线，棉线等等)卷轴一起，针织成织物(图13-11)。

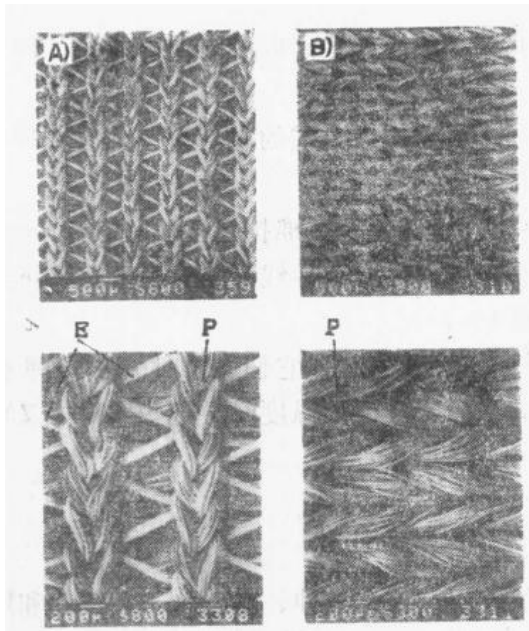


图 13-11 含有Elastane的针织品 (Charmeuse)

A—正面; B—背面; P—聚酯; E—Elastane纱线

而机械性能和纺织特性, 都是在染色和染整期间确定的。为获得所需的机械特性, 应将原料织物加热成松弛状态, 所得到的最佳收缩能产生尽可能高的延伸性。这样, 在下列热处理期间施加张力, 可使所需的织物特性永久性地形成为在织物之中。

染色配方主要根据织物内非弹性纤维的要求进行调配。如果需要, 可以加入助染剂, 以使Elastane和碱性纤维的染料亲合性达到平衡, 从而保证相同的色调。在某些情况下, Elastane染色需分开进行。当染色载体在常量范围内时, 染色温度大大超过100℃会损坏Elastane纤维, 应该避免使用这种温度。

13.5.4 含Elastane的织物的性能

含Elastane的织物与传统织物的区别在于其回弹性的保持率。拉伸时, 能量最初为Elastane所吸收, 直到最后, 依据于织物结构, 普通纤维逐渐多地承受进一步的变形。Elastane织物的弹性延伸性介于25% (纺织物) 和大于200% (针织物) 之间, 并且只要织物的延伸度不超过其伸长值, 就仍然可保持其弹性。为了比较具有不同延伸度的织物的弹性特性, 建议在2/3弹性延伸性的拉伸下进行比较。

拉伸强度及其每次周期的降低、滞后、拉伸永久形和制品的复原能力, 取决于所使用的Elastane和织物的结构和加工工艺。

使用Elastane时, 制造出的织物有可能不仅具有所需的弹性性能和提供所需的支撑性, 而且能满足纺织工业中关于耐用性和美观方面的要求。

13.5.2.2 纺织物

特别在过去几年中, 裤子和其它服装用传统织物通过引入包覆的或芯纺的Elastane纱线的方法, 使其获得弹性。依据在经线上或在纬线上使用弹性纱线, 使织物在长度方向或在横向上具有弹性。在纺织过程中, 拉伸不可能保持恒定, 因此只采用稳定的复合纱线。弹性在染色过程中再行恢复。

弹性带是用专用机器织的, 以便只在纵向上具有回弹性。在这种制品中可用裸露的和包覆的Elastane纱线。经线通常是在规定的张力下织入织物中的。

13.5.3 染色和染整

不仅含有Elastane的织物的颜色和外观, 而机械性能和纺织特性, 都是在染色和染整期

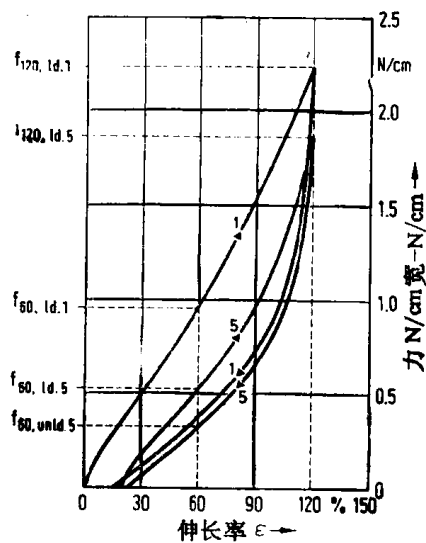


图 13-12 含有18.5% Dorlasfan® (4.5tex, 200g/m³纵向弹性伸长率21%) 的Charmevse的滞后曲线

参 考 文 献

1. DIN 60001 (1970).
2. Oertel, H.: in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie 4th Edition, Vol. 11, Chapter 3, 312. Weinheim, Verlag Chemie 1976.
3. Allport, D. C., A. D. Mohajer in D. C. Allport and W. H. Janes (Publishers): Block Copolymers, Chapter 5.2.6, 240, London, Applied Science Publishers Ltd., 1973.
4. Oertel, H., in B. v. Falkai (Publisher): Synthesefasern – Grundlagen; Technologie, Verarbeitung und Anwendung, Chapter 6.1.3, Weinheim, Verlag Chemie, 1981.
5. Koch, P. A.: Chemiefasern Textilind. 29/81 (1979) 95.
6. McDonald, M.: Spandex Manufacture in: Chemical Process Rev. Nr. 48, Park Ridge. New Jersey, Noyes Data Corp., 1970.
7. Meredith, R.: Elastomeric Fibres, Watford, Merrow Publishing Ltd., 1971.
8. Saunders, J. H., K. C. Frisch: Polyurethanes, Chemistry and Technology, Vol. 1, 129, in: High Polymers, Vol. 16-1, New York, Interscience Publishers, 1962.
9. U.S. Patent 2726219 (1951) DuPont.
10. U.S. Patent 2957852 (1955) DuPont.
11. Hicks, E. M. Jr.: Amer. Dyest. Repr. 52 (1963) 33.
12. Bonart, R., L. Morbitzer: Kolloid-Z. Z. Polym. 232 (1969) 764.
13. Bonart, R., L. Morbitzer, H. Rinke: Kolloid Z. Z. Polym. 240 (1970) 807.
14. Bleijenberg, A., D. Heikens, H. Meijers, H. Lampe, P. v. Reth: Brit. Polym. J. 4 (1972) 125.
15. Oertel, H.: Chemiefasern Textilind. 27/79 (1977) 1090, 28/80 (1978) 43.
16. U.S. Patent 2929804 (1955) DuPont.
17. German Patent 1161007 (1956) DuPont.
18. German Patent 1123467 (1960) Bayer AG.
19. German Patent 1301569 (1965) Tejin.
20. German Patent 1770591 (1968) Bayer AG.
21. Oertel, H.: Lenzinger Ber. 45 (1978) 38.
22. Bruner, A. H., N. W. Boc, P. Byrne: J. Elastoplastics 5 (1970) 201.
23. German Patent 1495830 (1964) Bayer AG.
24. German Patent 1595251 (1960) Ameliotex Inc.
25. British Patent 982754 (1963) DuPont.
26. German Patent 1223154 (1963) Bayer AG.
27. U.S. Patent 3009762 (1960) U.S. Rubber Co.
28. Rinke, H.: Angew. Chem. 74 (1960) 612.
29. Koch, P. A.: Z. Textilind. 70 (1968) 785.
30. Schollenberger, C. S., H. Scott, G. R. Moore: Rubber World 137 (1958) 549.
31. British Patent 1104127 (1966) DuPont.
32. German Patent 1918066 (1968) DuPont.
33. German Patent 1288235 (1963) Bayer AG.
34. U.S. Patent 3094374 (1961) DuPont.
35. Oertel, H.: Chemiker Z. 98 (1974) 344.
36. Pohl, H. A.: Text. Res. J. 28 (1958) 473.
37. German Patent 826641 (1949) Bayer AG.
38. German Patents 1660293, 1660294 (1965) Bayer AG.
39. German Patent 2210375 (1971) Ameliotex Inc.
40. German Patent 1279890 (1960) DuPont.
41. Hourston, D. J., R. Meredith: J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 3259.
42. Bonart, R., L. Morbitzer: Kolloid Z. Z. Polym. 241 (1970) 909.
43. Hespe, H., E. Meisert, U. Eisele, L. Morbitzer, W. Goyert: Kolloid Z. Z. Polym. 250 (1972) 250.
44. Bonart, R., E. H. Müller: J. Macromol. Sci. Phys. B10 (1) (1974) 177.
45. Bonart, R., E. H. Müller: J. Macromol. Sci. Phys. B10 (2) (1974) 345.
46. Bonart, R., L. Morbitzer, E. H. Müller: J. Macromol. Sci. Phys. B9 (3) (1974) 447.
47. Hirt, P., H. Herlinger: Angew. Makromol. Chem. 40/41 (1974) 71.
48. Ishibara, H., J. Kimura, K. Saito, H. Ono: J. Macromol. Sci. Phys. B10 (4) (1974) 491.
49. Blackwell, J., K. H. Gardner: Polymer 20 (1979) 13.
50. Harrell, L. L.: Macromolecules 2 (1969) 607.
51. Seymour, R. W., A. E. Allegranza, S. L. Cooper: Macromolecules 6 (1973) 896.
52. Allegranza, A. E., R. W. Seymour, H. H. Ng., S. L. Cooper: Polymer 15 (1974) 493.
53. Morbitzer, L., H. Hespe: J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972) 2697.
54. Ferguson, J., D. J. Hourston, R. Meredith, D. Patsavoudis: Eur. Polym. J. 8 (1972) 369.
55. Hespe, H., W. Goyert: Kunststoffe 68 (1978) 819.
56. BISFA: Recommended Test Methods for Elastofibre Yarns (1970 Edition).
57. DIN Standard 53830 Part 5, Draft – November 1978.
58. Bonart, R., L. Morbitzer, F. Schultze-Gebhardt: Kolloid Z. Z. Polym. 251 (1973) 1015.
59. Küster, B., H. Herlinger: Textilprax. Int. 36 (1981) 15.

第十四章 聚氨酯与环境

14.0 引言

按照定义，聚氨酯这一术语包括含有氨基甲酸酯键的所有高、低分子量化合物。在下面所要研究的问题中，包括用于制造聚氨酯的原料和添加剂，以及在一定条件下可能形成的分解和降解产物。环境一词的含义包括搬运和加工上述物质的雇员工作场所以及生产现场的周围环境。

在国际上，化学品对环境的影响已以法律和限制条款作了规定。下面所举的几例是在联邦德国实施的某些准则：①化学药品法，规定化学药品的试验和通知单，以及分类法、危险药品的标示和包装、为保护人员和环境免受危害的处理方法^[1]；②德国研究协会的有害物质检查委员会颁布工作场所有害物质允许浓度的建议^[2]；③化学药品管理规则规定这些有害物质的分配和搬运^[3]；④联邦摄入物质控制法规定加工化学物质时产生摄入物质的有害影响的环境保护准则^[4]；⑤联邦卫生局的食品日用品法和建议使用接触食品和玩具用的聚氨酯的权威性法律^[5]；⑥在建筑结构中使用可燃性建筑材料的准则规定在建筑工业中使用聚氨酯的可燃性危险的限度^[6]；⑦废物处理法规定各种废物的处理^[7]。

美国、日本和欧洲的异氰酸酯制造厂成立了一个协会，叫做国际异氰酸酯研究机构，搜集本行业中搬运异氰酸酯的经验。在共同投资的研究课题中，将知识扩大到毒理学、工业卫生学和环境学领域。最终形成的建议主要服务于异氰酸酯的用户。

14.1 制造与加工过程的工业卫生学

在聚氨酯的制造和加工过程中，操作人员必须加以防护，以免受到被列为有害物质的原料（异氰酸酯、胺类化合物和溶剂）的伤害。下面有关所需采取的措施的资料是以实践经验为基础，并研究了原料毒理学和人体学方面的资料（见第三章）以及职业医学方面的数据（见3.5）。

14.1.1 规定和准则

对于工作室和工作场所的布置，以及机械和人员的安全防护，许多工业国家均颁布一些规定、准则和技术规则。在联邦德国，必须遵守下列规定：工业安全法^[8]；机械与设备安全法^[9]；劳动管理法^[10]；工作场所和工作室规定^[11]；事故预防规定^[12]。

许多工业化国家中亦有相应的规定。

目前，几个国际性委员会正在以更大的努力试图协调这些各种各样的规定，尤其是有关使用有害物质的规定。例如，欧洲共同体的总指导委员会（GD）和国际劳动组织（ILO）正在进行这项工作。

为了保护人员免受有害物质之害，一些管理机构和科学委员会就工作场所空气中有害物

质的阈值（例如，联邦德国作业面的最大极限浓度叫做 MAK，说英语的国家称为 TLV）提出了建议。在某些国家中，也使用最大允许浓度（MAC）这个术语。下文中使用缩写词 MAK。这些数据是以职业医学方面的科学测定和经验为基础的。

对于甲苯二异氰酸酯，联邦德国和美国于六十年代初期即已规定其最大限度值为 $0.02\text{ml}/\text{m}^3$ (ppm)，即 $0.14\text{mg}/\text{m}^3$ 。从那时以来，对其他主要异氰酸酯也都规定了 MAK 或 TLV 值。

1984年，联邦德国将一些商品化异氰酸酯的 MAK 值规定为 $0.01\text{ml}/\text{m}^3$ (ppm)。这种 MAK 值是以一个工作班期间内的时间加权平均值来表述的。在每个工作班的八个 5 分钟时间内，MAK 值升高到两倍规定值 ($0.02\text{ml}/\text{m}^3$) 是允许的。其他国家也有类似的规定。

14.1.2 工作场所的防护措施

聚氨酯有许多不同的制造和加工方法，因此要求采用不同的工作场所布置方式，从而使危害的可能性也各不相同。加工过程中必要的防护措施依据于原材料（异氰酸酯、胺类发泡剂和溶剂）的种类和用量以及操作方法（手工、机械、静态与非静态）。加工方法（铸塑、喷涂、连续、间歇）、原料的温度和加工位置也决定着防护措施的种类和范围。

预防措施：在工业生产条件下，从口中摄入异氰酸酯、胺类化合物或溶剂的可能性很小。可是，人体是通过眼睛、皮肤或粘膜接触及吸入蒸汽或烟雾进行接触的。由于加料期间或修理期间容器和设备泄漏会出现操作原料时的有害条件，在这种情况下，与眼睛和皮肤接触，依据原料的特异效应可能会造成暂时或永久性损伤（见 3.5）。为预防这样的接触，所有操作人员均应使用下列防护装备：劳动保护服装；带有保护边框或全面罩的安全眼镜；不渗透液体的保护手套；耐化学品工作鞋。

一定要特别注意工作场所的整洁，并保证工作服非常清洁。另外，还必须注意及时除掉皮肤上的化学品。

制造聚氨酯时形成的蒸汽和烟雾对呼吸系统有影响，因此是主要的危害。除了异氰酸酯的 MAK 值之外，所有工业用溶剂和某些胺类化合物也有一个最大浓度限度（见 14.1.1）。由于最大限度是根据其特异效应而规定的，因此确定不同材料 MAK 值的理由也大不相同。MAK 值的大小不能表示其毒性的高低。观测 MAK 值是防止危害健康的一个必不可少的条件。必须采取适当的措施，特别是在工作室和装置的所有关键部位上，要进行局部排风。在某些情况下，使用防毒面罩是绝对必要的。

其他重要的防护措施是：十分详细地把所操作的原料的性能和影响告知操作人员，并制定操作这些原料的工艺规程。保持工作室洁净、适当送入新鲜空气和使设备保持安全操作状态下也是保护操作人员的另一些措施。

控制措施：遵守工作场所安全操作规程是优先考虑的重点。定期维修排风系统和新鲜空气送入系统以保证工作室和工作场所适当通风也是重要的。

用烟道气分析仪或风速表对废气进行控制比较容易。空气中有害物质浓度的测定，要求根据所采用的原料和制造方法选用适宜的分析程序。如果是连续制造法，则采用连续监测仪来分析异氰酸酯浓度。这类仪器有纸带记录自动监测仪（如 7000 型和 7005 型 TDI 监测仪）和操作人员监测仪（如 MCM 4000 型）。另外，采用 3060 型监测仪能够提供几分钟时间内所测浓度的平均值^[13]。

采用非连续制造方法时，由于暂短的出现峰值浓度，因而应将有害物质吸收于洗瓶（撞

击取样器)中,并最好采用湿式化学分析法。关于这方面的适用方法已发表了几篇文章〔14~16〕。

在所有空气分析中,取样位置和拟定适宜的测量方法尤其重要。个体测量值比工作室空气中的区域测量值更接近实际情况。为了正确解释测量结果,特别是在非连续制造方法中,必须考虑取样期间有害物质排放的实际出现率和持续时间。如果要使抽样检查测量值的评价接近实际,则需要给出几个测量值。

建议对溶剂、胺类化合物等其他材料浓度的监测也包括在内。

14.1.2.1 无溶剂原料体系的固定式加工

按照工作场所规定,在加工有害物质时,必须采取技术手段(例如通风装置)控制 MAK 值。这些装置应配备操作人员可直观的功能指示器和指示装置失灵的自动报警器。如果排风装置已不再有可靠的保护作用,则必须另行佩戴防毒面罩。

排风装置的设计依据相应材料的类型与产量、制造方法和所生成的气体与蒸气的数量而定。最有效的通风措施是在气体和蒸气生成时就将其俘获。这就要求在规划和设计采用特种通风原理的聚氨酯制造厂时,将排风系统视为一个重要的组成部分。

根据 VDI 指南 2262〔17〕,下列计算实例阐述了排风量和排风罩与有害物质排放源之间距离的关系:

俘获气体和蒸气所需的体积流量

$$V = V_0 \times A \times 3600$$

排风效率取决于排风部件的设计和 $\frac{V_x}{V_0}$ 的比值。根据经验计算,对于带有凸缘的排风管道:

$$\frac{V_x}{V_0} = \frac{A}{7.5x^2 + A}$$

对于各边有凸缘的条缝式排风罩:

$$\frac{V_x}{V_0} = 0.5 \frac{h}{x}$$

式中, V ——所需的体积流量, m^3/h ;

V_0 ——排风罩入口处的抽吸速度, m/s ;

V_x ——排放物的俘获速率, m/s ;

A ——排风罩入口处面积, m^2 ;

h ——条缝式排风罩的高度, m ;

x ——排风罩与排放源的轴向距离。

俘获速度必须比最大逆流速度和从模型中逸出的气体与蒸汽等的速度高 $0.1 \sim 0.2 \text{m}/\text{s}$ 。

为便于比较,在下面的例子中,取入口面积 A 为 0.1m^2 和俘获速度 V_x 为 $1.2 \text{m}/\text{s}$ 。在同样的排风效率下计算,得出下列数值:

排风罩类型	距离, m	需要的体积流量, m^3/h
带有凸缘的管道	0.2	1.728
	1.0	32.800
各边带有凸缘的条缝式排风罩	0.2	1.728
	1.0	8.640

计算表明，排风罩尽可能接近气体生成处对排除气体是重要的。

当然，排出的空气量必须以同样数量的新鲜空气进行补充。如果使排风系统的设计达到最优化，就能最大限度地节约能量，尤其是在新鲜空气必须加热的情况下。电气连接必须保证，当排风系统接通时生产设备才能投入运转。在排风系统失灵的情况下，生产设备应自动停车。下面是聚氨酯生产设备和某些加工方法的几个特别关键的要点。

聚氨酯的固定式加工可以采用连续或非连续方式进行。采用连续生产法时，生产和工作场所的条件可在较长的期间内保持相同，而非连续生产的特点则是循环作业，工作场所的条件也发生相同的变化。这就使其对防护措施、特别是排风系统提出不同的要求。

连续生产：最重要的连续生产作业是制造块状聚氨酯软泡沫或硬泡沫体和用层压设备制造聚氨酯硬泡沫片材。所需的固定式排风设备比较简单，并且，在生产流程的不同位置上以不同的尺寸进行设计。由于在制造块状聚氨酯软泡沫体时原料的投放量很大，因而所采用的生产装置也特别大。在主要采用TDI作为异氰酸酯原料时，制造块状泡沫体会生成数量相当可观的气体 and 蒸气。经验表明，除了备有风道排风系统之外，在取出垫纸模型的几个工位上还必须装备单独的排风系统。

温度很高的块状泡沫体能放出气体和蒸气，尤其是在使用含卤素烃类化合物时。因此，把运输带罩在风道下并向切割岗位提供适度的排风是重要的。由于异氰酸酯和胺类化合物蒸气是从泡沫的切削表面上释放出来，因而块状泡沫体的切削工位要求有单独的排风系统。

选用一种质量适宜的模型垫纸可以防止液体反应混合物透过垫纸污染下面的运输带。透过垫纸的TDI可从排风设备下面的运输带上挥发，这样，即使排风系统按其他方式足以处理正常情况下的排放量，亦会使空气中形成很高的TDI浓度。

泡沫生产用模型槽道前端的设计因制造矩形断面的块状聚氨酯泡沫体所采用的方法（见5.1）而不同。与采用半密封槽道生产装置的发泡区相比，配置全密封槽道的生产装置的发泡区的防护和通风问题比较少。对于没有风道入口的发泡机混合头来说，块状聚氨酯泡沫体上面的废气能不受任何妨碍地排放，根据要求可进行槽外控制。

有风道入口的生产装置中的废气，可以在其于槽道的侧壁和侧纸之间逸出之前从块状泡沫体的上方排除。由于模型槽道中的发泡过程必须定时加以检查，因而有时可能有必要佩戴防毒面罩。

硬质块状泡沫体发泡机的生产方法大体上与软质块状泡沫体所使用的方法相同。硬质泡沫为闭孔结构，由于优先选用MDI作为异氰酸酯，因而除含有一定量的卤代烷烃之外，没有大量的有害气体放出。在用双层运输带连续生产绝热板和夹层构件时，反应混合物是以连续的方式涂覆较下面的一层面层。常用的涂覆方法不同，因而对在这个工位上操作的人员可能造成不同类型的危害。使用铸塑方法时，所放出的蒸气量很小，因此，极少的排风量即已足够。在喷涂、尤其是用混合空气进行喷涂时，会产生大量的喷雾和蒸气，并散发出来。在这种情况下，必须采用专门的排风方式以防吸入体内。如果采用软泡沫作上层面层，可以采用安装在操作人员呼吸区下面的隧道式排风系统排除有害气体；如果采用硬泡沫作上层面层，则排风系统只可安装在生产装置的侧面。此外，切块机处的锯屑也必须连续地加以排除。

非连续生产：间歇方法加工的安全操作规程可能比连续生产所采用的规程更加严格，在使用TDI时尤其是这样。反复向模型中装填反应混合物会使空气中TDI蒸气的浓度不断变化，如果排风量不足，可给工作场所带来超允许浓度的危险。如果间歇生产周期短，则可根据装料方法，不用清洗混合室；如果两次装料的间隔时间较长，混合室的清洗、尤其是用溶剂清

洗，会使空气中溶剂浓度提高。生产模制品过程中最常见的蒸气来源之一是从涂覆于模型上的隔离剂中挥发出来的溶剂。

由于生产装置的设计往往是复杂的，所以，一开始就必须把通风系统作为全部生产装置的重要组成部分来考虑。否则，进行改型设计和过后添置通风系统往往会使投资增加很多，并可能产生技术上的困难。

对于具有固定操作位置的非连续生产装置来说，建议采用固定式排风系统而不是位置灵活变动的排风系统。另外，对于清洗混合头所采用的吹洗和冲洗容器、带有刮净装置的混合头、异氰酸酯放气阀、催化剂贮罐和模型隔离剂喷涂区，必须配备单独的排风装置。

最后，间歇作业的发泡装置的噪声量也必须控制在可以接受的限度之内。

在生产以MDI为基的聚氨酯硬质泡沫过程中，很少出现危害健康的问题，在外壳或罩面层无须预热的情况下，尤其是这样。但必须指出，硬质泡沫配方中氟氯烷烃的用量较高。因此，除了要保持MDI的浓度低于MAK值之外，考虑到已规定氟氯烷烃的MAK值为1000ppm，还必须对这种产品加以控制。模制构件是用TDI和MDI原料体系以涂有隔离剂并大多数是经预热的金属模型进行制造的。对于高压或低压发泡机，反应混合物可用连接的混合头自动地注入或者用手提式混合头人工地注入到密闭式或开放式模具中。如果将含有TDI的反应混合物注入加热的先开后闭的开放式模具中，那么就有暴露于泡沫模塑生产线的注料区的特殊危险。在这种情况下，在底模的上方进行良好的局部排风是必要的。此外，封闭运送模型的运输带的通风风道可以防止异氰酸酯在作业区内排放。

在模型启开和刚形成的闭孔聚氨酯软质泡沫件的孔泡压碎时，会放出蒸气，对此也必须采取相应的措施。

涂覆隔离剂应在封闭的排风罩内进行。

用简单的混合与注料方法间歇生产块状泡沫体，有可能使人员与异氰酸酯、胺类化合物和发泡剂蒸气相接触，尤其是在用TDI生产软质泡沫时。所以，需要在块状泡沫体模型上方进行良好的通风。另外，倘若甚至在采取通风措施后其浓度仍高于MAK值，就必须佩戴防毒面罩。

生产MDI和NDI为基的铸塑型弹性体时，在称量粉状或片状异氰酸酯时必须特别当心。这类固体材料容易在空气中飞扬。在用敞口容器操作高温多元醇与异氰酸酯的加合物时，也可能产生接触。因此，在安装反应装置、混合装置以及铸塑台时，排风系统部件的设计与排布具有十分重要的意义。

由生产废料制造复合材料——用粉碎的废料重新粘结的聚氨酯软质泡沫，通常用以TDI或MDI为基的无溶剂粘合剂制造。用人工或机械将混有粘合剂的基材填入模型中。因此需要采用防护措施，包括保护皮肤和眼睛以及佩戴防毒面罩，对于手工加料方法尤为如此。

目前，用MDI作粘结剂生产粒子板越来越普遍。由于在木屑与MDI混合时将木屑填入模型时形成飞扬的木屑粉尘，在工作场所会产生特有的危害性。在温度为160~180℃的模塑过程本身，从多台平板模塑机挥发出来的MDI量很少，因此，在工作场所几乎不会产生什么具体的问题。

MDI与酚醛树脂并用是作为钢和铝浇铸件砂型的型砂的主要粘结剂。显然，在浇铸过程中，通过粘结剂的热分解，不仅可生成MDI的降解或分解产物，而且还可生成其他降解或分解产物，如二氨基二苯基甲烷、氮气、氰化氢、一氧化碳和其他物质。铸造工业已经采用的工业卫生防护措施一般亦足以对付这些化学品的危害。

14.1.2.2 无溶剂原料体系的非固定式加工

在聚氨酯的非固定式加工中,采用技术措施进行控制仅仅在某些情况下是可行的。为了预防危害健康,必须采取人员个体防护措施。这种加工方式的典型应用是喷涂建筑物、贮罐和船舶的保温层以及修筑运动场跑道与运动场地。另一个应用实例是利用聚氨酯硬质泡沫加固岩壁。必须穿戴防护服装、安全手套和安全眼镜,尤其是喷涂作业,即使是在室外也应如此。在危险作业区工作的、有可能接触喷溅物的每个操作人员,均应佩戴供应新鲜空气的防毒面罩。在密闭房间里进行表面涂覆作业时,根据工作场所安全规定,不允许同时进行其他作业。

在使用自用的单组分或双组分聚氨酯体系时,必须在通风良好的场地进行操作。

14.1.2.3 含溶剂体系的加工

聚氨酯涂料与前述体系有所区别,因为这种材料含有溶剂和含有较高蒸气压而含量较低的单体二异氰酸酯。加工时,主要是产生众所周知的危害健康的溶剂蒸气。所需的防护措施与含有类似溶剂的其他涂料的加工相同,但其前提条件是,单体二异氰酸酯的含量低,在空气中不会出现临界浓度。

加工聚氨酯涂料的工业卫生防护措施已在第十章作了叙述。由雇主责任保险合作者总会颁布的使用聚氨酯油漆的数据表载有这方面的主要注意事项^[18]。

14.1.2.4 聚氨酯的加工

热加工法:聚氨酯半成品的热加工可能同时释放出气态或挥发性物质。在许多情况下,加工装置的有效排风是重要的。

在采用热金属丝切制泡沫体或进行火焰层压时,蒸气就会在排风设备与加工装置的表面上凝结。应定期将这种凝结物除掉。要防止皮肤接触和吸入这种凝结物的粉尘。

在加工热塑性聚氨酯材料时,在注射成型机或挤出机上会生成少量的气态分解产物。在热压模塑特种聚氨酯硬质泡沫片材过程中,加热和成型过程中会散发出带有强烈气味的蒸气。在这两种情况下,都必须及时排除所产生的蒸气。

机械加工法:目前,使用许多机械方法加工聚氨酯。这些方法很少产生危害健康的问题。但是,必须及时排除切削、锯削和磨削加工时所产生的粉尘,并应采取适当措施防止静电聚集。聚氨酯粉尘被认为是一种惰性物质。惰性粉尘的MAK值定为 $6.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。

14.2 聚氨酯的生态学

按 E.Hacckel 的定义,“生态学”一词是指有生命的东西与其环境关系的科学^[19]。下面,将使用生态学一词表述聚氨酯和聚氨酯原料对生产和加工现场之外的环境的影响。在生产和加工期间,聚氨酯原料排放到大气中对环境不会构成任何特殊的危害。一般地讲,几乎没有聚氨酯产品对水和土壤污染的问题。聚氨酯原料加工过程中排放的废水也是如此。聚氨酯产品用后废物的处理,以及生产废物的利用和清除,是业已研究出一些解决办法的几个课题。

14.2.1 向大气中排放

加工设备上方的通风装置是用来控制工作场所空气中有害物质的浓度的。然而,这会把污染空气的物质排放到大气中。

原料的挥发性决定着排放物的排放量。主要排放物是：二氧化碳；含氟氯烷烃；叔胺化合物；异氰酸酯。

因为异氰酸酯与水反应生成的二氧化碳是空气的一个组分，故无危害性。而含氟氯烷烃，特别是一氟三氯甲烷，是作发泡剂而使用的，其向大气中的排放量因泡沫类型而异。几年前提出的理论，认为这些产物可以移栖到同温层并会消耗臭氧，目前尚未得到证实。

对于聚氨酯生产设备排放的气体中脂肪族叔胺化合物含量还没有积累大量的数据。因为这些叔胺化合物可能不与异氰酸酯起反应，所以它们在聚氨酯生产、贮存、直到成品使用的不同时期排放到大气中。在这样的浓度下，叔胺催化剂对健康不会带来很大的危害。

关于在生产装置的排放气体中TDI和MDI这两种主要异氰酸酯的浓度已经取得一些试验数据。由于MDI的蒸气压力很低($< \times 10^{-2} \text{Pa}$)，排放到大气中的数量很小。在生产片状材料的层压装置中测得的MDI浓度为 $0.10 \sim 1.60 \text{mg/m}^3$ ^[20]。对大型软质泡沫生产设备的TDI排放量已经做了深入细致的试验。排放气体中TDI的浓度是变化不定的，取决于排风系统的类型与效率以及泡沫体系的配方。排放气体中TDI浓度很少超过 10mg/m^3 。应联邦环保局的要求，由Stuttgart大学进行基础广泛的研究表明，在块状软质泡沫体的生产中，使用一吨TDI可排放50克TDI^[20]。

TDI蒸气与空气中水分的反应，目前仅仅用模型进行了试验^[21, 22]。由于TDI是在试验装置的壁上进行反应的，因而其试验结果并非十分可靠。对发泡装置排放的气体所进行的一系列测量发现，除了TDI之外，还有浓度很低的组成不明的芳胺化合物。另一方面，也没有TDA存在的迹象。

联邦德国政府规定，TDI排放物的浓度限度是 20mg/m^3 ^[23]。尽管迄今为止所试验的生产装置尚未超过这一限度，但是，在某些情况下，净化排放气体可能是必要的，在装置所处的地形不适宜或都邻近住宅区的情况下尤其是这样。

将含TDI的排放气体几经通过碳酸钠溶液或氢氧化钠溶液(pH值范围为12~14)而进入英国开发的洗气器中，洗气器的处理量可达 $300 \text{m}^3/\text{min}$ 。文献记载这种方法的洗气效率为95%^[24]。可是，吸附液中的废物处理却成了问题。为此，在实验室研究中进行了活性炭吸附TDI的试验。经测量，其平均吸附率为每克活性炭吸附 $0.2 \sim 0.3 \text{g TDI}$ ^[25]。目前，这种方法正在一个软质泡沫生产装置中在实际条件下进行试验。

VDI空气净化委员会提出了一些产品的喷射物极限浓度(MIK)。喷射物的定义是，对生物体和材料有危害作用的污染空气的物质。就TDI而言，所建议的 MIK_D 值(长期效应)为 0.007mg/m^3 ， MIK_K 值(4小时之内最长为30分钟的短期效应)为 0.021mg/m^3 ^[26]。喷射物受不同类型的生产场地和生产装置的周围环境的极大影响。试验表明，在距离排放源约80米以外的地方，喷射物浓度低于 MIK_D 值。

14.2.2 液体和固体原料

聚氨酯原料在贮存、装罐和运输过程中以及因事故或密封不良而出现的泄漏是不能完全避免的，可能会渗入土壤和水中。必须依据产品和环境，针对各自情况决定采取适当的措施。制造聚氨酯所用的多元醇和异氰酸酯，只要不含溶剂，就无需采取特殊的贮存措施。不过，在安排贮罐场地时，应同处理石油产品一样，配置收集设施(围堤)，以便使泄漏产品的扩散尽可能限制在最小的范围内。

为了评价渗入土壤和水中的物质可能产生的影响，业已收集有关典型多元醇和主要的异

氰酸酯对土壤和水的劣化作用和对细菌与鱼类可能有的损害作用的资料。已经测得,由己二酸、乙二醇和三羟甲基丙烷为基的主要为线型的聚酯多元醇(羟值约60)的化学需氧量(COD)为1.94mg/g。细菌(大肠杆菌、假单胞菌属荧光细菌)在聚酯多元醇浓度为10g/l的水中不会受到杀伤;金鱼在同样浓度的水中为期4天也没有异常表现。分子量约4000、羟值为56的聚酯多元醇的COD值为2.04mg/g。同样,也没有发现对细菌有杀伤作用^[27]。

异氰酸酯在水中的溶解度很小,而溶解的那部分异氰酸酯较快地与水起反应,生成脲类化合物。在用TDI进行的实验室试验中所观察到的因异氰酸酯或其与水的反应产物而产生的对金鱼的毒害作用程度尚不知道^[27]。这种鱼对HDI特别敏感,而MDI的危害作用最小。在一项环境试验中,日本Tsukuba大学就TDI和MDI及其分解产物对河水与海水中生物体的影响作了研究^[28]。关于整个研究的最终报告目前尚未看到。初步研究结果表明,预计上述这些异氰酸酯对河水与海水的污染对动植物生命没有显著的危害。

聚脲是异氰酸酯与水反应的主要最终产物。就此而言,弄清楚异氰酸酯渗入土壤和水中之后仍然存在的聚脲的生物降解性是重要的。为了了解这个问题,利用放射性同位素¹⁴C示踪以TDI和MDI为基的聚脲的CH₃与CH₂基团。用与典型的三种土壤组成的混合物对这种聚合物进行试验^[29]。在三个月的时间内反复进行试验,以测定可溶性放射性分解产物的数量。可是,在水溶性抽提物中,从来没有发现可观的放射性或作为可能产生的降解产物的胺类化合物。

因此,聚脲在所选择的试验条件下不分解,表明异氰酸酯的泄漏对环境不会造成长期的毒害作用。尽管如此,溅落的材料必须立即清除干净。多元醇必须用砂子这类适当的吸附材料加以吸附然后用焚化装置烧掉。

14.2.3 聚氨酯废料

原材料废料产生于聚氨酯生产中开车与停车的所谓超前和滞后,也存在于排空的容器中。通常的作法是将这些废料收集起来并用工业焚化装置烧掉。固体废料产生于模塑件生产中的溢流、反应注射模塑件的修边和块状聚氨酯材料的加工。

按照废料清理法,将聚氨酯生产过程中所产生的固体废料视为特种废料,因此,不可将这种废料与普通废料一起收集和处理,必须单独送到特定存放点或焚化装置中。与对待所有的材料一样,为回收原料而进行的废料再利用存在收集与分选的难题(见14.2.3.3)。毫无疑问,通过聚氨酯废料焚化回收能量是一个值得考虑的想法。

14.2.3.1 倾倒

原材料废料可以通过发泡反应生成一定数量的聚氨酯,然后送到有管理的处理场。这种方法也适用于作为生产废料的完全反应的聚氨酯。然而,这些材料在处理条件下的非降解性是一个令人关切的问题。为回答这个问题,对以聚酯多元醇为基的典型聚氨酯硬质和软质泡沫进行了广泛的实验室试验^[29]。为进行这些试验,以聚酯多元醇为基的硬质和软质泡沫以及以聚酯多元醇为基的软质泡沫是采用放射性同位素(¹⁴C)示踪的MDI和TDI制造的。将经破碎的泡沫屑与由城市废物(水含量49%,pH值7.2)和“偶合棕泥”土(水含量48%,pH值6.9)组成的垃圾堆渗析的浓缩水(pH值7.5)相混合。将泡沫在22℃和50℃温度下“培养”三个月。接着,进行水溶性抽提物和泡沫屑“培养”过程中放出的二氧化碳的放射性试验。用薄层色谱法鉴定抽提物中的芳族胺类化合物、MDA和TDA。以聚酯多元醇为基的硬质和软质泡沫在该试验条件和试验温度下很少分解;以聚酯多元醇为基的软质泡沫,在22℃的

温度下仅产生轻微的分解，但在50℃温度下的渗析水中却具有更高的分解速率（高约5%）。在水溶性抽提物中发现了芳族胺类化合物，但这在以聚酯多元醇为基的软质泡沫中并非是一个意想不到的现象（水解作用）。通过氧化过程而使胺类化合物迅速变化是可能的。

塑料垃圾的特性在Emscherbruch的中心垃圾处理场进行了大规模的试验^[30]。将占总量10%的几种不同塑料垃圾在几个特殊的堆放点与正常家庭垃圾相混合。塑料垃圾包括聚氨酯硬质与软质泡沫。三年和五年后，检查这几个堆放点并对塑料材料的不变性进行目视评审。除了变色之外，聚氨酯的结构没有变化。渗析水的分析结果证明，它与不含任何塑料材料垃圾的渗析水组成没有什么引人注目的差别。

14.2.3.2 焚化

毫无疑问，就环境而言，焚化是处理聚氨酯废料最安全的方法。在现代的垃圾焚化装置中，焚化的热量通常用来产生能量。用聚氨酯废料进行能量再利用是原材料再利用的一个主要的可供选择的方法（见14.2.3.3）。卤化聚氨酯废料只能用装备燃气净化器的焚化装置燃烧。

聚烯烃热解（在低氧条件下进行热分解）生成低分子分解产物的工艺已在“塑料材料垃圾的再利用”研究课题中进行了试验^[31]。但是，这种方法是否适用于聚氨酯现在尚有疑问。

14.2.3.3 再利用

“再利用”一词系指将废料重新用于其原来的或新的应用领域。对于聚氨酯，有三种方法已成为可行的：

粉碎的聚氨酯泡沫废料用粘结剂加工成模压制品，这一般是在加压和加热条件下进行的。这些制品具有各种用途，如重新粘结的软质泡沫和破碎硬质泡沫废料粒子板（见5.1）^[31]。

将聚氨酯废料在高温下用水蒸气进行处理，通过热解氨基甲酸酯聚合物回收多元醇和二胺类化合物（见5.1）^[31]。

将粉碎的泡沫废料溶解于多元醇或二醇中，最好是在有氨基多元醇存在和较高温度下进行。把所得反应产物于加工之前加入新鲜的多元醇之中^[32,33]。

14.3 食品和商品用的聚氨酯

使用与食品接触的聚氨酯要符合食品和商品法^[5]。联邦德国保健局塑料委员会对不同的实用颁布了建议，其中包括核准的聚氨酯原料和某些物质的移栖数值。一些特定的聚氨酯能满足长期、中期或短期与干燥、酸性、含乙醇或含脂肪食品相接触的涂料的要求。其他一些建议是有关包装水果用的和包装食品的层合箔粘合层用的软质泡沫。下列官方建议业已颁布：

- XXVII I 用作食品包装材料粘合层的交联聚氨酯；
- XXXIX 特定商品用的交联聚氨酯；
- II 用作水果包装缓冲材料的软质聚氨酯泡沫；
- XI I 用作纸张涂料的线型聚氨酯；
- XI 用作食品容器和包装材料的油漆和涂料。

14.4 可燃性和火灾危险

在 9.4 中，叙及了燃烧试验并在符合各应用领域指南和规范的实验室条件下对聚氨酯的燃烧行为作了评价。这一节的内容是有关实验室试验方法在多大程度上可以检测实际条件下火灾危险的基本资料。本手册中与产品有关的部分还说明了各种聚氨酯满足 9.4 中所列各项要求的程度。

下面，将试图评价生产与应用聚氨酯过程中可能发生的火灾危险。这种对更接近实际情况的燃烧研究进行的评价，应能更具体地描述可能发生的燃烧危害性，并应说明对于某些应用所作出的建议可能达到的合理程度。

14.4.1 生产和贮存过程中的火灾危险

因为聚氨酯原料的闪点较高，所以在贮存和操作原材料过程中没有特殊的火灾危险性。可燃性液体规程所作的规定适用于可燃性溶剂的贮存。用于其他可燃性工业产品的预防火灾保护措施的同类规定也适用于成品的贮存。1976年，英国健康与安全机构颁布了一项贮存和工业化使用泡沫材料火灾危险性试验指南^[34]。用 6m³聚氨酯软质泡沫进行的大规模可燃性试验所取得的经验得出一些建议，包括一个房间内所贮存的聚氨酯泡沫的数量限度、难燃性墙壁的类型和位置、逃逸措施和其他需要考虑的事项。

非生物保险协会就生产块状软质聚氨酯泡沫体或其后加工的生产装置颁布了特别安全规定。这些规定专门涉及了自燃的特别危险（见 5.1）^[35]。重要的是，必须将新制造的块状泡沫体在单独的防燃室内贮存一定时间（一般为 24 小时），从保险的观点出发，这样做尤为必要。只有在泡沫块体完全冷却之后才能将其运输到发货前贮存的地点或进一步加工的地点。

14.4.2 应用过程中的火灾危险

聚氨酯常常与其他可燃性物质混用。在考虑实际应用过程中的火灾危险时，必须确定聚氨酯与其他可能存在的可燃性材料混用所能产生引燃和火势蔓延的程度。在评审火灾危险性时，必须考虑与发火源或辐射热源的邻近程度、引燃和火势蔓延的难易、可能的空气补给以及其他一些因素。

14.4.2.1 家具和软垫用的聚氨酯软质泡沫

对使用软质泡沫的家具的可燃性已在许多大规模可燃性试验中进行了研究（见 9.4.5）。这些费用昂贵的研究工作，部分是由政府机构、而大部分是原料与泡沫生产者规划和资助的。对装饰的家具本身及其与其他家具组合的家具也做了研究。在这些试验中，除了使用不同类型的泡沫和装饰罩面材料外，还使用了不同类型的发火源^[36~40]。

最普遍的火险情况，即燃烧的香烟对装饰材料 and 软垫的影响，从这些试验中得出下列经验：

当标准品级的聚氨酯软质泡沫覆以热塑性织物时，无引燃发生。

如果罩面材料全部或大部分是纤维素材料时，就会出现阴燃而后着火。

在火焰所产生的辐射热影响下，热塑性罩面材料就会熔融掉，从而使露出的软质泡沫易于着火。相反，纤维素质罩面材料由于具有焦化倾向，至少可在一定时间内防止泡沫材料引燃。

因此，只要预计明火才有可能引燃源，那么在软质泡沫外面采用双层罩面材料，如以棉织物作内层和以热塑性材料作外层，是解决香烟引燃的最好的防护措施。

含有阻燃剂的软质泡沫（见5.1）也能在这一应用领域中减少火灾的危险性。

14.4.2.2 运输行业用的聚氨酯泡沫

在汽车行业中，一般仅有极少数发火源被看成是有火灾危险的。汽车行业对于车内的所有可燃性产品已颁布了严格的规定。这些产品必须满足机动车辆安全标准（MVSS）302所规定的可燃性试验要求。按照该标准的试验方法，要按其火焰蔓延性能评价各个产品。可以对聚氨酯加以配合而使其满足该试验要求。

为防火安全，公路和铁路的密集型运输车辆，特别是飞机和轮船，必须满足特殊要求。对此，建议采用难燃性聚氨酯，可能最好与难燃或阻燃性罩面材料联用。

14.4.2.3 建筑行业用的聚氨酯

对于这个行业所使用的可燃性材料，许多政府法规和规定都是适用的。主要是由于传统的原因，在各个国家中这些法规和规定各不相同。

作为规定这些各个要求的依据的实验室试验方法，只能对某一种材料燃烧时可能发生的各个现象进行评价。能对全部危险性作出评价的试验方法的研究目前尚处于开始阶段。而行业和政府曾多次尝试进行更实际的应用燃烧试验，以便更真实地描述可燃性材料对引燃和燃烧性能的作用。

建筑行业用的最重要的聚氨酯是硬质泡沫材料。因此，在过去的二十年中，提高其难燃性能是开发这一大类产品重点（见第六章）。目前已有符合许多国家政府可燃性标准的产品。由于符合某一国家政府规定的硬质泡沫可能不符合另一国家的要求，所以开发费用是相当大的。为了使这种材料符合各个试验规定，特定的开发工作往往是必要的。试图协调试验方法和可燃性规定的工作在欧洲共同体内正在进行。不过，这项工作的进展速度并非同所期望的那样快。

适用于联邦德国的“建筑工业中可燃性材料使用指南”规定，不得使用DIN 4102 B3类建筑材料。根据发生火灾危险性的环境条件，可以采用B2类或B1类建筑材料。属于B2类和B1类的聚氨酯硬质泡沫早有销售。用多异氰酸酯改性各种产品可以使材料在燃烧期间具有炭化倾向，这一点对于减少火灾危险性格外有效。

为评价聚氨酯硬质泡沫在真实燃烧条件下的特性，曾进行了一些试验。其中，国际异氰酸酯协会进行的一项研究尤为令人感兴趣。这项研究对屋面结构中外层包覆聚氨酯硬质泡沫绝热层的波纹钢板进行了评价。荷兰的全国应用自然科学研究总会（TNO）进行的另一项评价，包括对试验中不同的隔热材料进行比较，目的是要确定在建筑物内部发生火灾的情况下，这种屋面的行为如何。聚氨酯硬质泡沫由于具有耐热性和炭化倾向，十分良好地通过了这项试验^[41]。

14.4.3 燃烧的副作用

火灾总是伴随着烟气和挥发物，尤其是燃烧的有毒或腐蚀性产物的生成。第9章叙述了几种实验室试验方法。这些方法可以用来估计特定条件下材料的分解产物的数量以及这些分解产物的作用。

与其他所有含氮有机材料相类似，聚氨酯在燃烧时也会生成一氧化碳、二氧化碳和含氮挥发物如氧化氮和氰化氢。燃烧气体的分析测定初步显示出对陷入火焰包围的人所可能有的

危害。实验室和真实条件下的许多试验表明，在燃烧气体中一般以一氧化碳为主，而氧化氮和氰化氢仅在特殊条件下才能达到临界浓度^[42~44]。目前，对燃烧气体的全部严重危害性的评价，越来越多地用动物试验进行。以相同体积燃烧气体样品进行的比较说明，聚氨酯硬质泡沫优于木材或软木。如果与木材、棉织品或橡胶海绵比较，则聚氨酯软质泡沫具有同样的优越性能。即使所采用样品的重量相等，按另一方法度量，聚氨酯也并非比上述材料有任何逊色之处^[45, 46]。以往几年进行的许多试验，尽管所采用的试验方法有时完全不同甚至是有争议的，但仍然证实了上述观察结果。

聚氨酯燃烧后的气体和烟雾所产生的危害性主要取决于燃烧开始阶段所生成的分解产物的浓度。如果用于聚氨酯的适当阻燃剂或罩面材料能使火焰缓慢地蔓延，则燃烧初期分解产物的浓度会较低。这样，一个人就会有救火或逃逸的机会。能使较小的发火源不起作用和使火焰蔓延速度变缓的措施也可以限制危险性燃烧气体的形成。然而，由于燃烧后的烟雾中含有某些磷的化合物，因此烟雾的生成可产生不良作用。如果采用卤化产品（阻燃剂和发泡剂），预计其燃烧气体具有一定的腐蚀作用。但是，已有报道，这种情况没有产生很大伤害。

参 考 文 献

1. Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen, Sept. 16, 1980, Bundesgesetzblatt (1980) Sect. I, 1718.
2. Mitteilung XVII der Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Boppard, Harald Boldt Verlag, 1981.
3. Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe, July 29, 1980, Bundesgesetzblatt (1980) Sect. I, 1071.
4. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge, March 15, 1974, Bundesgesetzblatt (1974) Sect. I, 721, Fassung vom 4. 5. 1976, Bundesgesetzblatt (1976) Sect. I, 1148.
5. Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen, Aug. 15, 1974, Bundesgesetzblatt (1974) Sect. I, 1946.
6. Richtlinien für die Verwendung brennbarer Baustoffe im Hochbau, z. B. Ministerialblatt für das Land Nordrhein-Westfalen (1978) 800.
7. Gesetz über die Beseitigung von Abfällen, June 7, 1972, Bundesgesetzblatt (1972) Sect. I, 823, Fassung vom 21. 6. 1976, Bundesgesetzblatt (1976) Sect. I, 1601.
8. Gesetz über Betriebsärzte, Sicherheitsingenieure und andere Fachkräfte für Arbeitssicherheit, Arbeitssicherheitsgesetz - ASiG, Dec. 12, 1973, Bundesgesetzblatt (1973) Sect. I, 1885.
9. Gesetz über technische Arbeitsmittel, Gerätesicherheitsgesetz, June 24, 1968, Bundesgesetzblatt (1968) Sect. I, 717, Fassung vom 13. August 1979, Bundesgesetzblatt (1979) Sect. I, 1432.
10. Betriebsverfassungsgesetz, Jan. 15, 1972, Bundesgesetzblatt (1972) Sect. I, 13.
11. Verordnung über Arbeitsstätten, Arbeitsstättenverordnung - ArbStättV, March 20, 1975.
12. Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie: Unfallverhütungsvorschrift (VBG 1) April 1, 1980.
13. Firmenschrift der Zellweger Uster GmbH, München: TDI-Detektoren Modell 7000, 7005, 3060 und MCM Type 4000.
14. Henschler, D. (publisher): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Vol. 1 Luftanalysen, Senatskommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
15. Keller, J., K. L. Dunlap, R. Sandridge: Anal. Chem. 46 (1974) 1845.
16. Dunlap, K. L., R. Sandridge, J. Keller: Anal. Chem. 48 (1976) 497.
17. VDI Richtlinie 2262 "Staubbekämpfung am Arbeitsplatz". Düsseldorf, VDI-Verlag GmbH, 1973.
18. Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Bonn: Merkblatt über den Umgang mit PUR-Anstrichstoffen, Köln, Karl Heimanns Verlag, 1980.
19. Meyers Enzyklopädisches Lexikon, Vol. 15, 600, Mannheim/Wien/Zürich, Bibliographisches Institut, 1976.
20. Tu, D., R. Fetsch: Research Report 104 08 144, Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde der Universität Stuttgart (1980).
21. Dyson, W. L., R. Hermann: American Industrial Hygiene Association Journal 32 (1971) 741.
22. Holland, D. G., A. T. Rooney: Journal of Occupational Medicine, 19 (1977) 239.
23. Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft), Bergisch-Gladbach, Heider Verlag, 1974.
24. Company Brochure: Viking Engineering Company Ltd., Stockport, England.
25. Stack Emission, Part B. Research Institute for Safety Engineering, Yokohama National University, Japan, on behalf of International Isocyanate Institute, Inc.

26. VDI Richtlinie 2306, Maximale Immissionskonzentrationen (MIK)/Organische Verbindungen, Düsseldorf, VDI-Verlag, 1966.
27. Bayer AG: Internal Communication LE-Umweltschutz/AWALU. Analytik/Labor-Biologie.
28. Fujiwara, K.: Aquatic Life Study, Institute of Community Medicine, University of Tsukuba, Japan; on behalf of International Isocyanate Institute, Inc.
29. Martens, R., K. H. Domsch: Water, Air and Soil Pollution 15 (1981) 503.
30. Gemeinsame Ablagerung von häuslichen und industriellen Abfällen. Deponieversuche mit dem Siedlungsverband Ruhrkohlenbezirk (SVR), Förderung durch den Verband der kunststoffzeugenden Industrie e. V., VKE, Frankfurt/M. (unpublished).
31. Forschungsprogramm: Wiederverwertung von Kunststoffabfällen, mit Förderung durch den VKE.
32. US Patent 3 738 946 (1973) Upjohn.
33. German Patent 1 595 321 (1972) Bridgestone Tire.
34. Guidance Note from the Health and Safety Executive, General Series 3 (1976) No. 12.
35. Verband der Sachversicherer e. V.: Besondere Sicherheitsvorschriften für Betriebe, die Weichschaumblocke auf der Basis von Polyurethan herstellen bzw. herstellen und verarbeiten, 1970.
36. Humphris, K. J., F. H. Prager, W. J. Wilson: Project RAPRA 1, Inter-Company Urethane Panel, 1973.
37. Dawson, J. W., F. H. Prager, W. J. Wilson, J. F. Wood: Project RAPRA 2, International Isocyanate Institute Inc., 1973.
38. Wood, J. F., F. H. Prager, J. W. Wilson: Project RAPRA 3, International Isocyanate Institute Inc., 1977.
39. Dawson, J. W., F. H. Prager, W. J. Wilson: Project Moreton-1, International Isocyanate Institute Inc., 1974.
40. Prager, F. H., J. F. Wood: Project RAPRA 4, Project Moreton-2, Inc. International Isocyanate Institute, 1979.
41. Zörgmann, H.: 5. Int. Brandschutz-Seminar, Vol. 1, Karlsruhe, Sept. 22–24, 1976.
42. Wilson, W. J.: Fire Flammability 7 (1976) 112.
43. Fardell, P. J., W. D. Wolley: International Symposium on Toxicity and Physiology of Combustion Products, University of Utah, Salt Lake City, Utah, 1976.
44. Fehrer, R. E., L. C. Speitel, J. C. Spurgeon: Fire Flammability 8 (1977) 349.
45. Kimmmerle, G.: Fire Flammability, Combustion Toxicology 1 (1974) 4.
46. Hofmann, H. Th., H. Sand: Fire Flammability, Combustion Toxicology 1 (1974) 250.

第十五章 商品化产品

聚氨酯本身作为成品聚合物出现在市场上，但是更为常见的是原材料形式的聚氨酯。多元醇组分可以基本多元醇的形式或者配合材料的形式提供。所谓配合材料系指含有进一步加工所必需的全部或部分添加剂的材料。多异氰酸酯以基本产品（MDI，TDI等）出售，也可以改性的异氰酸酯出售。各种添加剂是由化学工业中各个公司提供的。

除基本的原材料外，常常也提供完全配合的双组分体系。这种体系是为具体应用而配制的。一些称为“体系供应者”或“配合者”的公司开发了并配制了这种双组分体系。

这种市场结构使得产品和商品五花八门，数量繁多。此外，各公司、批发网和子公司内部的变化也使对产品的调查更加困难。因此，下述一览表只是产品的概略，不一定完全。另一方面，表列的某些商品名称现在可能已不用了，有些生产厂家也可能停止了某些产品的生产。

本表按商品名称的字母顺序排列。这些商品名称都是注册的，其使用受法律保护。因此，使用这些商品名称要征得商品原主的同意。因为商品名称数量极大，在此就不列出商标了。

“制造厂”和/或“供应商”是按产品样本和数据单中的信息列出的。“生产国”系指截止1981年的供应商所在地。用国际运输车辆缩略语表示供应商的国别。

“应用”一栏用于简要地介绍产品，并提及其他工业产品。

商 品 名 称	制造厂/供应商	国 别	应 用
Aclathan	Acla	德 国	热塑性聚氨酯
Acloxenc	S. I. L. V. A. M.	意大利	非泡沫织物涂料用的聚氨酯
Acmosil	Acmos	德 国	脱模剂
Acrafloc	Bayer	德 国	用作织物植绒粘合剂的溶剂和水分散体中的反应性和非反应性聚氨酯
Actol	Allied chem.	美 国	硬质和软质泡沫用多元醇
Adiprene	Du Pont (1983年10月以后, Uniroyal)	美 国	弹性体的原材料
Alcantara	Iganto	意大利	聚氨酯粘合的透气性合成革
Alfa	NL Industries	美 国	聚氨酯弹性体
Antiblaze	Mobil Chemical	美 国	阻燃剂
Apo-cure	Metal and Thermit	美 国	交联剂
Arcton	ICI	英 国	氟碳发泡剂
Argutan	Argus Chemical	意大利	非泡沫织物涂料用的聚氨酯
ARMA	NL Industries	美 国	弹性体
Basonat	BASF	德 国	粘合剂，涂料用异氰酸酯
Baybond	Bayer	德 国	玻璃纤维上浆用聚氨酯水分散体
Baycoll	Bayer	德 国	反应性粘合剂用多元醇
Bayderm	Bayer	德 国	用于皮革精整的溶剂基和水分散体基的反应型和非反应型聚氨酯
Baydur	Bayer	德 国	硬质整皮泡沫 Baydur 用多元醇
Bayfill	Bayer	德 国	半硬质泡沫 Bayfill 用多元醇
Bayfit	Bayer	德 国	软质模塑耐热泡沫 Bayfit 用的多元醇
Bayflex	Bayer	德 国	半硬质整皮泡沫 Bayflex 用多元醇

商品名称	制造厂/供应商	国别	应用
Baygal	Bayer	德国	铸塑树脂用多元醇
Baygen	Bayer	德国	皮革涂料用异氰酸酯硬化剂
Baymer	Bayer	德国	硬质泡沫 Baymer 用多元醇
Baymidur	Bayer	德国	铸塑树脂和粘合剂用异氰酸酯
Baynat	Bayer	德国	热成型硬质泡沫 Baynat 用多元醇
Baypreg	Bayer	德国	聚氨酯胶片 (SMC方法) 用多元醇
Baysport	Bayer	德国	运动场和游戏场地铺面 Baysport 用多元醇
Baytec	Bayer	德国	热铸型弹性体用的多元醇和交联剂
Baytherm	Bayer	德国	硬质泡沫 Baytherm 用多元醇
Baytuft	Mobay	美国	地毯背衬用聚氨酯
Beckocoat	Reichhold	美国	涂料用异氰酸酯
Beckosol	Reichhold	美国	涂料用异氰酸酯和多元醇
Beckothane	Hatrick	奥地利	涂料用异氰酸酯
Beckurane	Beck, koller & Co. RCI	美国	涂料用异氰酸酯
Benasol	Bensodo	意大利	涂料用多元醇
Berkflam	Berk	英国	阻燃剂
Bermadol	Berol Chemie AB	瑞典	软质和硬质泡沫用多元醇
Bermoform	Berol Chemie AB	瑞典	硬质泡沫用多元醇
Bermonat	Berol Chemie AB	瑞典	硬质泡沫用异氰酸酯 (MDI)
Bocithane	General Latex	美国	泡沫原材料
Brominex	Great Lakes	美国	阻燃剂
Bromkal	Chem. Fabrik Kalk	德国	阻燃剂
Burnock	Dainippon	日本	涂料用异氰酸酯
Calthane	Cal Polymer	美国	弹性体用原材料
Canespa-Tronic	Canespa	德国	抗静电 (导电) 泡沫
Capa	Solvay	比利时	多元醇 (ε-己内酯聚酯)
Caprolan	Elastogran	德国	热塑性聚氨酯
Caradate	Shell	荷兰	聚氨酯用异氰酸酯
Caradol	Shell	荷兰	聚氨酯用多元醇
Castethane	Upjohn	美国	铸塑型弹性体
Castomer	Baxenden Witco	英国 美国	铸塑型弹性体
Cata-Check	Ferro	美国	聚氨酯用金属催化剂
Catafor	Lanco	德国	抗静电剂
Catalyst (S 和 T 型)	Metal & Thermit	美国	聚氨酯用金属催化剂
Catapol	ARNCO	美国	铸塑型弹性体用封端异氰酸酯
Caytur	Dupont	美国	弹性体交联剂
Cellasto	Elastogran	德国	泡沫弹性体
Celluflex	Celanese	英国	阻燃剂
Centroplast	Vianova	澳大利亚	涂料用多元醇
Citex	Cities Services	美国	阻燃剂
Clarino	Kuraray	日本	聚氨酯粘合的透气合成革
Cleerspan	Globe Manufact.	美国	纤维
Clocel	Baxenden	英国	硬质泡沫用原材料
Cocure	Cosan	美国	弹性体用铅催化剂
Collacral	BASF	德国	织物涂料用聚氨酯分散体的增稠剂
Conathane	Conap	美国	铸塑型弹性体用原材料

商品名称	制造厂/供应商	国别	应用
Contilan	Continental	德国	热塑性聚氨酯
Contour	Nordmann, Rassman and Co.	德国	脱模剂
Corfam	Bionki (form. Dupont, USA)	波兰	聚氨酯粘合和聚氨酯涂覆的合成革
Coronate	Nippon	日本	涂料用异氰酸酯
Cortume	Cariosa	巴西	涂料用异氰酸酯
Cotin	Cosan	美国	硬质和软质泡沫用锡催化剂
Crestapol	Scott Bader	英国	涂料和非泡沫织物涂料用多元醇
Crisvon	Dai Nippon	日本	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Cuamine	Ihara	日本	扩链剂
Cureprene	Ihara	日本	交联剂, 扩链剂
Curithane	Upjohn	美国	交联剂, 扩链剂
Cyanaprene	American Cyanamid	美国	热塑性聚氨酯以及铸塑型弹性体用异氰酸酯 (预聚体)
Cyanaset	American Cyanamid	美国	扩链剂, 交联剂
Cytor	American Cyanamid	美国	热塑性聚氨酯
Dabco	Houdry Air Products	美国	聚氨酯催化剂
Daltocel	ICI	英国	软质和半硬质泡沫用多元醇
Daltoflex	ICI	英国	织物涂料用聚氨酯和聚氨酯橡胶
Daltogard	ICI	英国	阻燃剂
Daltogen	ICI	英国	聚氨酯用催化剂
Daltolac	ICI	英国	硬质泡沫用多元醇
Daltolite	ICI	英国	着色膏剂
Daltomold	ICI	英国	热塑性聚氨酯
Daltoped	ICI	英国	鞋底原材料
Daltorez	ICI	英国	聚氨酯用多元醇(聚酯型)
Daltorol	ICI	英国	交联剂, 扩链剂, 多元醇
DC-Types	Dow Corning	美国	泡沫稳定剂
DD-Lack	Bayer	德国	聚氨酯涂料
Declorane	Hooker	美国	阻燃剂
Desmocap	Bayer	德国	涂料和密封剂用封端异氰酸酯
Desmocast	Bayer	德国	聚氨酯铸塑轮胎用多元醇, 交联剂
Desmocol	Bayer	德国	溶剂型粘合剂用的多元醇和异氰酸酯
Desmoderm	Bayer	德国	非泡沫革和合成革涂饰用聚氨酯
Desmodur	Bayer	德国	聚氨酯用异氰酸酯
Desmoflex	Bayer	德国	密封剂和涂料用聚氨酯
Desmolac	Bayer	德国	涂覆柔性基材用的聚氨酯
Desmopan	Bayer	德国	热塑性聚氨酯
Desmophen	Bayer	德国	软质片状泡沫、涂料和一般用途用的多元醇
Desmorapid	Bayer	德国	催化剂
Diexter	C. O. I. M.	意大利	聚氨酯用多元醇(聚酯型)
Diorez	Briggs & Townsend	英国	聚氨酯弹性体用原材料
Diprane	Briggs & Townsend	英国	粘合剂、铸塑配料用多元醇、交联剂
Disflamoll	Bayer	德国	阻燃剂
Dorlastan	Bayer	德国	纤维
Duranate	Asahi	日本	涂料用的异氰酸酯

续表

商 品 名 称	制造厂/供应商	国 别	应 用
Durane	Ruffi & Swanson	美 国	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Durelast	Briggs & Townsend	英 国	热塑性聚氨酯
Duroderm	Reichhold	德 国	粘合剂用异氰酸酯
Duthane	Dunlop	英 国	热塑性聚氨酯
Easilease	Nordmann, Rassman and Co.	德 国	脱模剂
Eccothane	Emerson & Cuming	美 国	非泡沫聚氨酯
Edifren	Montecatini	意大利	发泡剂用含氯氟碳化合物
Ekamere	Wyandotte	美 国	聚氨酯用多元醇
Ekanate	Wyandotte	美 国	聚氨酯用异氰酸酯
Elastan	Elastogran	德 国	地板和运动场用聚氨酯弹性体
Elastocoat	Elastogran	德 国	涂料和铸塑料用原材料
Elastodur	Elastogran	德 国	硬质整皮泡沫用原材料
Elastofix	Elastogran	德 国	粘合剂用异氰酸酯
Elastoflex	Elastogran	德 国	软质和半硬质聚氨酯泡沫用原材料
Elastofoam	Elastogran	德 国	软质整皮泡沫用原材料
Elastokat	Elastogran	德 国	聚氨酯催化剂
Elastolen	Elastogran	德 国	用 Elastofix 交联的涂料用原材料
Elastolit	Elastogran	德 国	半硬质和硬质整皮泡沫用原材料
Elastollan	Elastogran	德 国	非泡沫聚氨酯, 也用于织物涂料
Elaston	Chemitex, Cellviskoza	波 兰	纤维
Elastonat	Elastogran	德 国	聚氨酯弹性体用异氰酸酯(预聚体)
Elastopal	Elastogran	德 国	聚氨酯弹性体
Elastopan	Elastogran	德 国	制鞋工业用原材料
Elastophen	Elastogran	德 国	聚氨酯用多元醇
Elastopor	Elastogran	德 国	硬质泡沫用原材料
Elastostic	Elastogran	德 国	粘合剂用异氰酸酯
Elastothane	Thiokol	美 国	聚氨酯橡胶
Elastron	Dai-Ichi-Kogyo Seiyaku	日 本	织物涂料用聚氨酯
Eldur	Koutlis Elrit	希 腊	涂料和粘合剂用异氰酸酯
EMA	Monsanto	美 国	提高阻燃性的添加剂
Enkaswing	La Seda de Barcelona	西班牙	纤维
Estane	B. F. Goodrich	美 国	热塑性聚氨酯
Estolan	Lankro	英 国	聚氨酯软质泡沫和弹性体用多元醇(聚酯型)
ESPA	Toyobo	日 本	纤维
Etol	Etoxyl Corp.	南斯拉夫	聚氨酯用多元醇
Europolymer	Europolymers	英 国	粘合剂用多元醇
Exolit	Hoechst	德 国	阻燃剂
Firemaster	Michigan	美 国	阻燃剂
Flammex	Berk	英 国	阻燃剂
Fluoricon	Acos	德 国	脱模剂
Fomrez	Witco	美 国	多元醇和催化剂
Fox-O-Pol	Scholten	荷 兰	硬质泡沫用多元醇
FR-Types	Dow Chemical	美 国	阻燃剂
Freon	Du Pont	美 国	氟碳发泡剂
Frigen	Hoechst	德 国	氟碳发泡剂

商 名 品 称	制造厂/供应商	国 别	应 用
Fujiho Spandex	Fliji Spinning	日 本	纤维
Fyroflex	Stauffer	美 国	阻燃剂
Fyrol	Stauffer	美 国	阻燃剂
Genetron	Allied Chemical	美 国	氟碳发泡剂
Glendion	Montedison	意大利	聚氨酯用多元醇
Glospan	Globe	美 国	纤维
Glypol	Condensia	西班牙	涂料用多元醇
Helastic	Wilmington	美 国	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Hetrofoam	Hooker	美 国	硬质泡沫用原材料
Hexacal	ICI	英 国	硬质泡沫用原材料
Hi-Prene	Mitsui-Nisso	日 本	聚氨酯用原材料
Hiprox	Dai Nippon	日 本	聚氨酯用原材料
Hylene	Dupont	美 国	聚氨酯用异氰酸酯 (TDI)
Hypol	Grace	美 国	特种泡沫用原材料
Hysol	Dexter	美 国	非泡沫聚氨酯用异氰酸酯 (预聚体)
Hythane	Croda	英 国	涂料用异氰酸酯
Imprafix	Bayer	德 国	双组分反应性泡沫体系Impranil用催化剂
Impranil	Bayer	德 国	织物涂料用反应性泡沫体系, 织物背衬合成革用 非泡沫涂料, 反应性涂料 (高固体含量) 用异 氰酸酯
Irathane	Irathane	英 国	弹性体用原材料
Irgafos	Ciba-Geigy	瑞 士	抗氧剂
Irganox	Ciba-Geigy	瑞 士	抗氧剂
Irgastab	Ciba-Geigy	瑞 士	抗氧剂
Irodur	Iroquois	加拿大	粘合剂用异氰酸酯
Irogran	Iroquois	加拿大	热塑性聚氨酯
Irolen	Iroquois	加拿大	非泡沫涂料
Irophen	Iroquois	加拿大	聚氨酯用多元醇 (聚酯型)
Irostick	Iroquois	加拿大	粘合剂用多元醇
Isoben	Benasodo	意大利	涂料用多元醇
Isocon	Lankro	英 国	泡沫和非泡沫织物涂料用异氰酸酯
Isofoam	Baxenden	英 国	泡沫用原材料
	Witco	美 国	
Isonate	Upjohn	美 国	聚氨酯用改性异氰酸酯 (MDI)
Isonol	Upjohn	美 国	硬质泡沫和整皮泡沫用多元醇和交联剂
Isopol	Siric	意大利	涂料用异氰酸酯
Isoxene	S. I. L. V. A. M.	意大利	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Ixol	Solvay	比利时	阻燃剂
Janeck	Dai-Jehi-Kasei	日 本	聚氨酯粘合的透气性合成革
Jaegapol	Jaeger	德 国	涂料用多元醇
Jectothane	Anchor (Dunlop)	美 国	热塑性聚氨酯
		英 国	
Jordasol	Jordan	奥地利	涂料用多元醇
Jordathane	Jordan	奥地利	涂料和粘合剂用异氰酸酯
KA-CEPOL	Kali Chemie	德 国	硬质泡沫用多元醇
Kaltron	Kali Chemie	德 国	氟碳发泡剂
Konnix	Sanyo	日 本	聚氨酯用多元醇
Kosmos	Goldschmidt	德 国	锡催化剂

表续

商品名称	制造厂/供应商	国别	应用
Lamellon	Scado	荷兰	涂料用多元醇
Lankrothane	Lankro	英国	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Latecoll	BASF	德国	织物涂料用分散体的增稠剂
Levacast	Bayer	德国	作为非泡沫双组分Levacast皮革涂料硬化剂用的异氰酸酯
Lilene	PCUK	法国	聚氨酯用异氰酸酯
Lubrol	ICI	英国	乳化剂
Lumitol	BASF	德国	粘合剂用多元醇
Luphen	BASF	德国	涂料和粘合剂用多元醇
Lupranat	BASF	德国	聚氨酯用异氰酸酯
Lupranol	BASF	德国	聚氨酯用多元醇
Lupraphen	BASF	德国	聚氨酯用多元醇(聚酯型)
Lycra	DuPont	美国	纤维
Lynel	Fillatice	意大利	纤维
Marcure	Argus	美国	锡催化剂
Marsipol	PCUK	法国	反应性聚氨酯涂覆的皮革
Megipan	Metzeler	德国	热塑性聚氨酯
Metasol	Merck	德国	水银催化剂
Metatin	Acima	瑞士	锡催化剂
Millionate	Hodogaya	日本	聚氨酯用异氰酸酯
	Mitsui/Nippoly		
Mirox	Stockhausen	西德	涂覆织物用分散体的增稠剂
Mobilon	Nishin Spinning	日本	纤维
Moca	Du Pont	美国	弹性体交联剂
	(s. Adiprene)		
Mold Wiz	Wuertz	德国	脱模剂
Moltopren	Various (Bayer 公司的商号)		软质片状泡沫
Mondur	Mobay	美国	聚氨酯用异氰酸酯
Monothane	Compounding Ingredients	英国	铸塑型弹性体用原材料
Morthane	Morton	美国	粘合剂用多元醇
Multidur	Reichhold	西班牙	涂料用异氰酸酯
Multranol	Mobay	美国	聚氨酯用多元醇
Multrathane	Mobay	美国	聚氨酯用异氰酸酯(预聚体)聚酯和交联剂
Multron	Mobay	美国	聚氨酯用多元醇(聚酯型)
Nacconate	Allied Chemical	美国	硬质和软质泡沫用异氰酸酯(TDI型和特种类型)
Napiol	Sodethane	法国	聚氨酯用多元醇
Natrosol	Hercules	美国	织物涂料用分散体的增稠剂
Naugard	Uniroyal	美国	抗氧剂
Neorez	Polyvinil Chemie Stahl	西班牙	涂料和粘合剂用异氰酸酯
Niax	UCC	美国	见 Polyurax
Nippolan	Nippon Nippoly	日本	聚氨酯用多元醇
Nourypol	AKZO	荷兰	涂料和铸塑型树脂用多元醇
Olin-TDI	Olin	美国	聚氨酯用异氰酸酯(TDI)
Oncor	National Lead	美国	无机阻燃剂
Opelon	Toyo Products	日本	纤维

商品名称	制造厂/供应商	国别	应用
Ortegol	Goldschmidt	德国	高弹性软质模塑泡沫用交联剂
Orthane	Ohio Rubber	美国	热塑性聚氨酯
Pandex	Dai Nippon Nippon	日本	热塑性聚氨酯; 粘合剂用多元醇
Papi	Upjohn	美国	聚氨酯用异氰酸酯 (MDI)
Paraprene	Hodogaya	日本	热塑性聚氨酯
Pellethane	Upjohn	美国	热塑性聚氨酯
Pelron	Pelron	美国	软质和硬质泡沫原材料
Permethane	Stahl United	美国	涂料、粘合剂、纸张涂料
	Stahl Chemical	墨西哥	和非泡沫织物涂料等用的原料 (异氰酸酯)
	Acabados		
Phos-Chek	Monsanto	美国	阻燃剂
Phosflex	Stauffer	美国	阻燃剂
Phosgard	Monsanto	美国	阻燃剂
Phtalon	Galstoff	意大利	涂料用多元醇
Plastidur	Trorion	巴西	涂料和粘合剂用异氰酸酯
Pluracol	Wyandotte/BASF	美国	聚氨酯用多元醇
Polacure	Polaroid	美国	聚氨酯用交联剂
Polidur	Polymer Chemie	德国	涂料和粘合剂用异氰酸酯
	Technoquimica	秘鲁	
Polinil	Nil	墨西哥	聚氨酯用多元醇 (聚酯型)
Polurene	Sapic	意大利	涂料和粘合剂用异氰酸酯
Poly-BD	Arco	美国	特种非泡沫聚氨酯用多元醇 (羟基聚丁二烯)
Poly-G	Olin	美国	聚氨酯用多元醇
Polycat	Abbott	美国	聚氨酯用催化剂
Polycin	NL Industries	美国	聚氨酯弹性体
Polylan	Tebbe	德国	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Polylen	Tebbe	德国	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Polylite	Reichhold	美国	聚氨酯用原材料
Polymeg	Quaker Oats	美国	非泡沫聚氨酯用多元醇 (聚氧化丁二醇)
Polymir	Polymir	美国	聚氨酯泡沫用原材料
Polyos	Polyos	德国	粘合剂用多元醇
Polyurax	BP	英国	聚氨酯用原材料和添加剂
Poranol	Thanex	德国	硬质泡沫用多元醇
Poromer	Thanex	德国	硬质泡沫用多元醇
Poronat	Thanex	德国	硬质泡沫用异氰酸酯 (MDI)
Prepol	Interchem	英国	涂料和粘合剂用异氰酸酯
Propamine	Lankro	英国	聚氨酯用交联剂
Propocon	Lankro	英国	聚氨酯泡沫用多元醇
Propylan	Lankro	英国	聚氨酯泡沫用多元醇
Q-Thane	Quinn	美国	涂料和粘合剂用原材料热塑性聚氨酯
Quadrol	Wyandotte/BASF	美国	聚氨酯用交联剂
Quasilan	Lankro	英国	微孔泡沫和非泡沫弹性体用异氰酸酯 (预聚体)
Quelfam	Baxenden	英国	硬质泡沫用原材料
Reactal	Reacta	西班牙	涂料用多元醇
Reactane	Reacta	西班牙	涂料和粘合剂用异氰酸酯
Resamine	Dainichi Saika	日本	用作反应性涂料和非泡沫织物涂料交联剂的异
			氰酸酯
Resifoam	Scholten	荷兰	泡沫体系

商品名称	制造厂/供应商	国别	应用
Resinol	Scholten	荷兰	硬质泡沫和非泡沫聚氨酯用多元醇
Rexin	Sapici	意大利	涂料用多元醇
Rhenodur	Rheinchemie	德国	聚氨酯用异氰酸酯
Rhenophen	Rheinchemie	德国	聚氨酯用多元醇
Rhodorsil-Oil	Rhone-Poulenc	法国	泡沫稳定剂
Roica	Asahi	日本	纤维
Roxdur	C. R. P.	荷兰	涂料用异氰酸酯
Roylar	Uniroyal	美国	热塑性聚氨酯
Rubinate	Rubicon	美国	聚氨酯用异氰酸酯
Rucothane	Hooker	美国	热塑性聚氨酯; 粘合剂用原材料
Sandoflamm	Sandoz	瑞士	阻燃剂
Sandostab	Sandoz	瑞士	抗氧剂
Sanduvor	Sandoz	瑞士	紫外线稳定剂
Sannix	Sanyo	日本	聚氨酯用多元醇
Sanprene	Sanyo	日本	泡沫和非泡沫涂料(织物、皮革)与植绒粘合剂用原材料
Scadonal	Scado	荷兰	涂料用多元醇
Scuranate	Sodethane	法国	聚氨酯用异氰酸酯
Scurane	Rhone-Poulenc	法国	涂料用异氰酸酯
Scuranol	Sodethane	法国	聚氨酯用多元醇
Selectrofoam	PPG	美国	硬质泡沫用多元醇
Serdox	Servo	荷兰	硬质泡沫用多元醇
Setal	Synthese	荷兰	涂料用多元醇
Shawmute	Duplan	美国	织物衬里粘合剂
Silicon F-Types	Shin Etsu	日本	泡沫稳定剂
Silicon SF-Types	General Electric	美国	泡沫稳定剂
Simputhan	Freudenberg	德国	热塑性聚氨酯
Solithane	Thiokol	美国	铸塑型弹性体用异氰酸酯(预聚体)
Sothanate	Dainippon	日本	涂料用异氰酸酯
Spanzelle	Courtaulds	英国	纤维
Spengel	Spencer Kellog	美国	涂料用异氰酸酯
Spenlite	Spencer Kellog	美国	涂料用异氰酸酯
Stahurane	Stabilital	意大利	涂料用异氰酸酯
Sumidur	SBU	日本	聚氨酯用异氰酸酯
Sumiphen	SBU	日本	聚氨酯用多元醇
Suprascc	ICI	英国	聚氨酯用异氰酸酯(MDI)
Synedol	Synres	荷兰	涂料用多元醇
Synresat	Synres	荷兰	涂料用多元醇
Synthane	Synthesisia Espanol	西班牙	涂料和粘合剂用异氰酸酯
Synthappret	Bayer	德国	无毡精整羊毛用的聚氨酯
Syntho... ester	Synthopol Chemic	德国	涂料用多元醇
Syntodur	Synres	荷兰	涂料用异氰酸酯
Syspur	VEB Schwarzheide	德国	热塑性聚氨酯, 浇注型弹性体, 泡沫体系
Systanat	VEB Schwarzheide	德国	聚氨酯用异氰酸酯
Systol	VEB Schwarzheide	德国	聚氨酯用多元醇
Tacelac	Takeda	日本	粘合剂用多元醇
Takenato	Takeda	日本	聚氨酯用异氰酸酯
Tedimon	Montedison	意大利	聚氨酯用异氰酸酯
Tegosioxin	Goldschmidt	德国	泡孔调节剂

商 品 名 称	制造厂/供应商	国 别	应 用
Tegostab	Goldschmidt	德 国	泡沫稳定剂
Tegotrenn	Goldschmidt	德 国	脱模剂
Terate	Hercules	美 国	泡沫用多元醇(聚酯型)
Tercarol	Carbochimique	比利时	泡沫用多元醇
Tetralon	Galstaff	意大利	涂料用多元醇
Texin	Mobay	美 国	热塑性聚氨酯
Thancat	Texaco/Jefferson	美 国	聚氨酯用催化剂
Thanol	Texaco/Jefferson	美 国	泡沫用多元醇
Thermguard	Metal and Thermit	美 国	阻燃剂
Thermolin	Olin	美 国	阻燃剂
Thorcat	Thor Chmical	美 国	水银催化剂
Tinuvin	Ciba-Geigy	瑞 士	紫外线稳定剂
Tolonate	Rhone-Poulenc	法 国	聚氨酯用异氰酸酯
Tranco	Trancoa	美 国	非泡沫聚氨酯用异氰酸酯(预聚体)
Trixene	Baxenden	英 国	涂料和粘合剂用异氰酸酯
Ucccoat	UCB	比利时	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Ucon	UCC	美 国	氟碳发泡剂
Ucopol	Sapici	意大利	涂料用异氰酸酯
Ugipol	PCUK	法 国	聚氨酯用多元醇
Unem	Unilever-Emery	荷 兰	聚氨酯用多元醇(聚酯型)
Unithane	Gray Valley	英 国	涂料用异氰酸酯
Uradur	Scado	荷 兰	涂料用异氰酸酯
	Stabilital	意大利	粘合剂用异氰酸酯
Uralac	Scado	荷 兰	涂料用多元醇
	Stabilital	意大利	
Urepan	Bayer	德 国	聚氨酯橡胶
Urestyl	Scholten	荷 兰	硬质泡沫和非泡沫聚氨酯用异氰酸酯
Uronal	Galstaff	意大利	涂料用异氰酸酯
Uropol	Atlas	美 国	硬质泡沫用多元醇(聚醚型)
Vesturil	Huels	德 国	涂料用多元醇
Vibrathane	Uniroyal	美 国	铸塑型弹性体用原材料
Vircol	Mobil Chemical	美 国	阻燃剂
Vispan	Elastofibre	意大利	纤维
Vistram	Various (Bayer公司 的商号)		Impranil涂覆的棉织物
Voller	Voller	墨西哥	涂料用多元醇
Vondic	Dainippon	日 本	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Voranate	Dow Chemical	美 国	聚氨酯用异氰酸酯(TDI)
Voranol	Dow Chemical	美 国	聚氨酯用多元醇
Vorite	NL Industries	美 国	聚氨酯弹性体; 涂料用异氰酸酯
Vulkollan	Bayer	德 国	Vulkollan热铸塑型弹性体用的多元醇
Vulcofoam	General Latex	美 国	硬质泡沫用原材料
W	Dynamit Nobel	德 国	阻燃剂
Witcolid	Witco	美 国	非泡沫织物涂料用异氰酸酯
Witcote	Witco	美 国	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Witcothane	Witco	美 国	粘合剂用聚氨酯
Wuretan	Argus	美 国	非泡沫织物涂料用聚氨酯
Xylee	Glanzstoff	德 国	透气聚氨酯合成革

[G e n e r a l I n
f o r m a t i o n]

书名 = 聚氨酯手册

作者 = 阎家宾 吕槩贤

等译

页数 = 4 4 3

SS号 = 1 0 9 7 3 5 5

6

出版日期 = 1 9 9 2 年 0

9 月 第 1 版

封面页	
书名页	
版权页	
前言页	
目录页	
第一章	聚氨酯及其市场
	1 . 1 聚氨酯
的发展	
	1 . 2 聚氨酯
市场	
第二章	聚氨酯的化学及
物理 - 化学原理	
	2 . 1 化学原
理	
	2 . 1
. 1	异氰酸酯基团的基

本反应

2 . 1

. 2 聚氨酯的生成

2 . 2 聚氨酯

的主要组分

2 . 2

. 1 异氰酸酯

2 . 2

. 2 多元醇

2 . 2

. 3 二胺

2 . 2

. 4 添加剂

2 . 3 聚氨酯

的制备方法

2 . 3

- . 1 无溶剂反应 2 . 3
- . 2 在溶液中反应 2 . 3
- . 3 含水的两相体系 2 . 4 最新进

展

- . 1 聚氨酯水分散体 2 . 4
- . 2 粉末 2 . 4
- . 3 微胶囊 2 . 4
- . 4 水凝胶 2 . 4

. 5	水溶液	2 . 4
. 6	合成多孔材料	2 . 4
. 7	医学上的应用	2 . 4
. 8	基体泡沫	2 . 4
. 9	有机 - 无机物体系	2 . 4
. 1 0	聚氨酯和其它聚合物的共混物	2 . 5
	2 . 5 聚氨酯结构的物理化学概念	2 . 5
. 1	无嵌段结构的双组	

分聚氨酯

2 . 5

. 2 具有嵌段结构的聚氨酯

2 . 5

. 3 离子键聚合物

第三章 原料

3 . 0 引言

3 . 1 多元醇

3 . 1

. 1 聚醚

3 . 1

. 2 聚酯

3 . 2 异氰酸

酯

3 . 2

. 1	反应特性	3 . 2
. 2	异氰酸酯的原料	3 . 2
. 3	工业生产	3 . 2
. 4	特性	3 . 2
. 5	运输、贮存及操作	3 . 2
. 6	质量与分析	3 . 2
. 7	工业化产品	3 . 3
	3 . 3 原料改 性产物	3 . 3

. 1	多元醇改性产物	3 . 3
. 2	多异氰酸酯的改性产物	3 . 3
. 3	高分子量聚氨酯多元醇	3 . 4
	3 . 4	添加剂和辅助材料
. 1	催化剂	3 . 4
. 2	阻聚剂	3 . 4
. 3	交联剂及扩链剂	3 . 4

. 4	表面活性剂	3 . 4
. 5	发泡剂	3 . 4
. 6	阻燃剂	3 . 4
. 7	填料	3 . 4
. 8	防老剂	3 . 4
. 9	脱模剂	3 . 4
. 1 0	杀虫剂	3 . 4
. 1 1	着色剂和着色	3 . 4

. 1 2	特殊添加剂	
		3 . 4
. 1 3	运输、贮存、操作	
		3 . 5
	聚氨酯原料的工业卫生	
		3 . 5
. 1	多元醇与多元醇配方	
		3 . 5
. 2	异氰酸酯	
		3 . 5
. 3	添加剂	
第四章	聚氨酯加工	
	4 . 1	基本原理

4 . 2 聚氨酯 加工设备的设计原理

4 . 2 . 1 计量和混合机械系 统的比较

4 . 2 . 2 加工设备的比较

4 . 3 聚氨酯 加工的步骤

4 . 3 . 1 原料的输送和贮存

4 . 3 . 2 各组分的配制

4 . 3 . 3 计量

4 . 3

. 4	混合	4 . 3
. 5	铸塑	4 . 3
. 6	工艺控制	
第五章	软质聚氨酯泡沫塑料	
	5 . 0	引言
	5 . 1	块状泡沫
		5 . 1
. 1	块状软泡的生产	5 . 1
. 2	块状泡沫体的性能	5 . 1
. 3	块状泡沫体的应用	

5 . 2 地毯底
衬

5 . 2
. 1 底衬制品

5 . 2
. 2 生产

5 . 2
. 3 性能

5 . 3 软质聚
氨酯模塑泡沫体

5 . 3
. 1 软质模塑泡沫体的
生产

5 . 3
. 2 模塑泡沫体的性能

5 . 3

. 3 .	模塑软泡的应用	
	5 . 4	半硬质
	聚氨酯模塑泡沫体	
		5 . 4
. 1	生产	
		5 . 4
. 2	性能	
		5 . 4
. 3	应用	
第六章	硬质聚氨酯泡沫	
塑料		
	6 . 0	引言
	6 . 1	化学与
原料		
		6 . 1
. 1	多元醇	

	6 . 1
. 2 多异氰酸酯	6 . 1
. 3 发泡剂和其它添加剂	
6 . 2 硬质聚氨酯泡沫塑料的制造	
6 . 2	
. 1 块状泡沫的制造	6 . 2
. 2 板材的连续生产	6 . 2
. 3 板材的间歇生产	6 . 2
. 4 器具的发泡	6 . 2

. 5	预制绝热管的加工	6 . 2
. 6	管子外壳	6 . 2
. 7	聚氨酯现场发泡泡沫	
	6 . 3 聚氨酯	
	硬质泡沫塑料的性能	
		6 . 3
. 1	概述	6 . 3
. 2	机械性能	6 . 3
. 3	低温和高温下的尺寸稳定性	6 . 3

. 4	开孔 - 闭孔	6 . 3
. 5	导热性	6 . 3
. 6	吸水性	6 . 3
. 7	热膨胀系数	6 . 3
. 8	耐化学性能	6 . 3
. 9	燃烧性能	6 . 3
	6 . 4 生产方 法与性能之间的关系	6 . 4
. 1	块状泡沫和连续生 产的层压板	

	6 . 4
. 2 间歇法生产的聚氨酯夹层构件	
	6 . 4
. 3 带有表面层的模塑构件	
	6 . 4
. 4 现场铸塑硬质聚氨酯泡沫塑料	
6 . 5 硬质聚氨酯泡沫的应用	
. 1 致冷技术及设备	6 . 5
	6 . 5
. 2 建筑工业	
	6 . 5

. 3	绝热技术	6 . 5
. 4	汽车工业	6 . 5
. 5	运输工业	6 . 5
. 6	造船工业	6 . 5
. 7	包装工业	6 . 5
. 8	其它应用领域	
	6 . 6	煤层和 周围岩层的加固
. 1	加固	6 . 6

第七章 聚氨酯整皮泡沫

塑料

7 . 1 引言

7 . 2 生产工

艺

7 . 2

. 1 计量和混合技术

7 . 2

. 2 浇口和模具

7 . 2

. 3 载模器

7 . 3 软质聚

氨酯整皮泡沫塑料

7 . 3

. 1 聚醚型泡沫塑料

7 . 3

. 2 软质聚酯型泡沫塑

料

7 . 3

. 3 制品生产

7 . 3

. 4 软质整皮泡沫塑料
的应用

7 . 4 硬质聚
氨酯整皮泡沫塑料

7 . 4

. 1 制造

7 . 4

. 2 性能

7 . 4

. 3 表面处理

7 . 4

. 4 应用

7 . 5 增强聚 氨酯整皮泡沫塑料

7 . 5

. 1 生产

7 . 5

. 2 填料和增强材料对 聚氨酯整皮泡沫塑料物性 的影响

7 . 5

. 3 应用

第八章 固体聚氨酯材料

8 . 0 引言

8 . 1 聚氨酯

铸塑体系

8 . 1

. 1 聚氨酯铸塑弹性体

		8 . 1
. 2	铸塑树脂	
	8 . 2	热塑性
	聚氨酯弹性体	
		8 . 2
. 1	生产	
		8 . 2
. 2	加工	
		8 . 2
. 3	性能	
	8 . 3	特种弹
	性体	
		8 . 3
. 1	混炼型聚氨酯橡胶	
		8 . 3
. 2	聚氨酯胶片	

8 . 4 聚氨酯 弹性体的应用

8 . 4
. 1 在汽车工业中的应
用

8 . 4
. 2 一般工程应用

8 . 4
. 3 在建筑工业中的应
用

8 . 4
. 4 在电气方面的应用

8 . 4
. 5 制鞋工业中的应用

8 . 4
. 6 薄膜和软管

第九章 聚氨酯的成分和性能的测定

9 . 0 引言

9 . 1 化学成分的测定

9 . 1 . 1 检测方法和解释程序

9 . 1 . 2 官能团的鉴定

9 . 2 材料性能的测定

9 . 2 . 1 标准化试验方法

9 . 2 . 2 试样的制备

- 9 . 2
- . 3 线性尺寸的测定
9 . 2
- . 4 密度和表观密度的测定
9 . 2
- . 5 泡孔结构的测定
9 . 2
- . 6 泡沫体中开孔和闭孔泡沫百分率的测定
9 . 2
- . 7 在短期试验中对机械性能的测定
9 . 2
- . 8 在静负荷或恒定变形下对长期试验中的机械

性能的测定

9 . 2

. 9 在周期性变化的负荷或变形下机械性能的测定

9 . 2

. 1 0 性能与温度关系的测定

9 . 2

. 1 1 老化性能试验

9 . 2

. 1 2 摩擦和磨损性能的测定

9 . 2

. 1 3 导热率的测定

9 . 2

. 1 4 水蒸气渗透性测定

9 . 2

. 1 5 吸水性测定

9 . 2

. 1 6 声学性能的测定

9 . 2

. 1 7 电学和介电性能的测定

9 . 3 通过成品试验测定适用性

9 . 3

. 1 日常使用条件的模拟试验

9 . 3

. 2 成品试验方法

	9 . 3
. 3 成品试验实例	
9 . 4 燃烧性	
试验和评定	
	9 . 4
. 1 通用的实验室方法	
	9 . 4
. 2 采矿应用	
	9 . 4
. 3 电器应用	
	9 . 4
. 4 运输应用领域	
	9 . 4
. 5 家具和陈设品	
	9 . 4
. 6 建筑应用领域	

9 . 4

. 7 其它与燃烧有关的
因素

第十章 聚氨酯油漆和涂
料

1 0 . 1 油漆
和涂料

1 0 .
1 . 1 . 含溶剂的室温
硫化的反应性涂料

1 0 .
1 . 2 溶剂基非反应性
聚氨酯涂料

1 0 .
1 . 3 空气干燥的溶剂
型涂料

1 0 .
1 . 4 溶剂型单组分烘
漆

1 0 .
1 . 5 无溶剂油漆和涂
料

1 0 .
1 . 6 聚氨酯粉末涂料

1 0 .
1 . 7 使用聚氨酯涂料
的工业卫生

1 0 . 2 织物
、纸张和皮革用的聚氨酯
涂料

1 0 .
2 . 1 织物的涂覆

		1 0 .
2 . 2	纸	
		1 0 .
2 . 3	皮革	
第十一章 聚氨酯粘合剂		
	1 1 . 1	引言
	1 1 . 2	多异
		氰酸酯
	1 1 . 3	双组
		分反应性粘合剂
		1 1 .
3 . 1	多异氰酸酯	
		1 1 .
3 . 2	多元醇	
		1 1 .
3 . 3	辅助材料	

	1 1 .
3 . 4 生产与粘合工艺	1 1 .
3 . 5 粘合层	
1 1 . 4 单组 分反应型粘合剂	
	1 1 .
4 . 1 端基为异氰酸酯 的聚氨酯	
1 1 . 5 溶剂 型粘合剂	
	1 1 .
5 . 1 分子末端带羟基 的聚氨酯	
	1 1 .
5 . 2 辅助材料	

		1 1 .
5 . 3	生产与粘合工艺	1 1 .
5 . 4	粘合层	
	1 1 . 6	分散
体型粘合剂		
		1 1 .
6 . 1	制造	
		1 1 .
6 . 2	辅助材料	
		1 1 .
6 . 3	粘合工艺	
		1 1 .
6 . 4	粘合层	
	1 1 . 7	应用
领域		

		1 1 .
7 . 1	制鞋工业	
		1 1 .
7 . 2	塑料的粘合	
		1 1 .
7 . 3	包装应用	
		1 1 .
7 . 4	服装工业	
		1 1 .
7 . 5	汽车工业	
		1 1 .
7 . 6	建筑工业	

第十二章 聚氨酯和异氰酸酯粘结剂

1 2 . 0	引言
1 2 . 1	林业

和农业产品的粘结

1 2 .

1 . 1 林产品的粘结

1 2 .

1 . 2 农业产品的粘结

1 2 . 2 其它

产品的粘结

1 2 .

2 . 1 橡胶

1 2 .

2 . 2 硬质聚氨酯泡沫
废料

1 2 .

2 . 3 无机原料

1 2 . 3 型砂

的粘结

1 2 . 4 玻璃
纤维用的浆料

1 2 .

4 . 1 制造

1 2 .

4 . 2 性能

第十三章 聚氨酯弹性纤维

1 3 . 0 引言

1 3 . 1 嵌段

聚氨酯的合成

1 3 .

1 . 1 反应物

1 3 .

1 . 2 反应

1 3 .

1 . 3 交联的 E l a s
t a n e s

1 3 .

1 . 4 添加剂

1 3 . 2 纺丝

工艺

1 3 .

2 . 1 干纺法

1 3 .

2 . 2 湿纺法

1 3 .

2 . 3 反应纺丝法

1 3 .

2 . 4 其它方法

1 3 .

2 . 5 后处理

1 3 .

2 . 6 复合

1 3 . 3 嵌段

聚脲 - 氨基甲酸酯弹性体的物理交联

1 3 .

3 . 1 硬链段的影响

1 3 .

3 . 2 软链段的影响

1 3 . 4 E I

a s t a n e 纱线的性能和试验

1 3 .

4 . 1 机械性能

1 3 .

4 . 2 热性能

		1 3 .
4 . 3	化学特性	1 3 .
4 . 4	着色性	1 3 .
	1 3 . 5	制造
与加工		
		1 3 .
5 . 1	纱线的类型	1 3 .
		1 3 .
5 . 2	弹性织物的生产	
和应用		
		1 3 .
5 . 3	染色和染整	1 3 .
		1 3 .
5 . 4	含E l a s t a n e 的织物的性能	

第十四章 聚氨酯与环境

1 4 . 0 引言

1 4 . 1 制造

与加工过程中的工业卫生学

1 4 .

1 . 1 规定和准则

1 4 .

1 . 2 工作场所的防护措施

1 4 . 2 聚氨

酯的生态学

1 4 .

2 . 1 向大气中排放

1 4 .

2 . 2 液体和固定原料

	1 4 .
2 . 3 聚氨酯废料	
1 4 . 3 食品 和商品用的聚氨酯	
1 4 . 4 可燃 性和火灾危险	
	1 4 .
4 . 1 生产和贮存过程 中的火灾危险	
	1 4 .
4 . 2 应用过程中的火 灾危险	
	1 4 .
4 . 3 燃烧的副作用	
第十五章 商品化产品	
附录页	

